Band 152 Juni 1957 Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

**F. HORST MÜLLER**
MARBURG/LAHN

**JOACHIM STAUFF**
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Laufenberg, Ph. (Köln) und P. Tillmann (Leverkusen), Robert Wintgen zur Vollendung seines 75. Lebensjahres . . . 97

**Originalarbeiten**

*Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen*

Hock, Lothar und Gerhard Schröter, Zur Thermochemie der Kautschukvulkanisation (mit 16 Abb. und 7 Tab.) . . . 98

*Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*

Kästner, Siegfried und Eckard Schlosser, Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität (mit 1 Abb. und 7 Tab.) . . . . . 116

*Aus dem Institut für Forstwissenschaften Eberswalde – Zweigstelle Jena – der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin*

Spauszus, Sigmar, Dielektrische Messungen an Bentoniten und Kaolinen (mit 3 Abb. und 5 Tab.) . . . . . 122

*Aus dem Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

Kohlschütter, H. W. und W. Hierse, Morphologische Analyse der Bodenkörper im System Bleinitratlösung/Natronlauge (mit 5 Abb. und 5 Tab.). . . . . 127

*Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der Fa. Wolff & Co., Walsrode*

Linke, R., Beitrag zur Deutung der Staudinger-Gleichung (mit 1 Abb. und 3 Tab.) 133

*Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)*

Sorantin, H. und G. Jantsch †, Über Tantalpentoxydsole (mit 4 Abb.) . . . 136

*Aus dem Chemischen Laboratorium der Osaka Universität und Siomi-Institut für chemische und physikalische Forschung, Osaka (Japan)*

Sata Naoyasu, Hiroij Sasaki und Harisaki Yukio, Untersuchung der Emulsion durch Hochdruck-Düsenspritzung (mit 4 Abb. und 3 Tab.) . . . 143

**Wissenschaftliche Kurzberichte**

*Aus dem physikalischen Laboratorium der Pintsch Bamag AG., Berlin NW 87*

Auerbach, Rudolf, Über Radiolyse in Gallerten (mit 1 Abb.) . . . . . 148

*Aus dem Laboratorium des Fachverbandes der Süßwarenindustrie, Köln, und aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Haake KG, Berlin-Düsseldorf*

Fincke, A. und W. Heinz, Couette-Meßeinrichtung mit aufgerauhten Zylindern . . . . . 148

***Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 37 Abbildungen in 43 Einzeldarstellungen und 32 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

*Aus dem textilchemischen Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld*

Rösch, M., Weitere Mitteilung zur Hydratbildung von Polyglykoläther-Mischungen anormaler Zähigkeit (mit 2 Abb. und 2 Tab.) . . . . . 149

**Buchbesprechungen** . . . . . 151

**Zur Besprechung eingegangene Bücher** . . . 153

**Referate** . . . . . 153

**Autorenregister** z. Bd. 150–152 . . . . . 161

**Sachregister** z. Bd. 150–152 . . . . . 180

## Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
*(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)*

**XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—**

*Aus dem Inhalt:* I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

**VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT**

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

**Einbanddecken**

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 148 und 149 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

**sind lieferbar**

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

**Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff**
Darmstadt · Holzhofallee 35

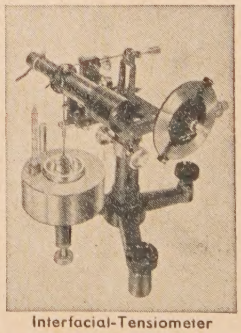
***Gesucht werden:***

**Kolloid-Zeitschrift**
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

**Kolloid-Beihefte**
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff**
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

**A. KRÜSS**
**HAMBURG 39a**

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 152 | Juni 1957 | Heft 2

## Robert Wintgen zur Vollendung seines 75. Lebensjahres

*Dr. phil. Robert Wintgen vollendet am 13. Juni 1957 sein 75. Lebensjahr. Wintgen ist emeritierter Ordinarius für physikalische Chemie und früherer Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Kolloidchemie an der Universität Köln.*

*Der Jubilar ist ein Sohn des Bergischen Landes. Er wurde am 13. Juni 1882 in Solingen geboren, studierte an den Universitäten Bonn und Berlin und führte unter der Leitung von E. Rimbach seine Doktorarbeit über den Einfluß der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper in Bonn aus. Schon mit seiner Habilitationsschrift, im Jahr 1914, die sich mit der Lichtbrechung und Dichte kolloider Lösungen befaßt, begann Robert Wintgen seine kolloidchemische Laufbahn. In den Jahren 1917 bis 1919 unterbrach er als Assistent und Mitarbeiter von Alfred Stock in Berlin seine Kolloidforschungen und befaßte sich mit grundlegenden Arbeiten über die Chemie der Silane. Mit der Übersiedlung nach Göttingen im Jahre 1919 setzte Wintgen seine kolloidchemischen Arbeiten als Mitarbeiter von Zsigmondy fort. Im Kreise um Zsigmondy, in dem damals durch die Erfindung des Ultramikroskops die kolloidchemische Forschung eine wesentliche Förderung erfahren hat, reifte Wintgens Entschluß, diesem Zweig der chemischen Wissenschaften seine Hauptlebensarbeit zu widmen. In dieser Zeit begann Wintgen mit einer Reihe von grundlegenden Arbeiten über den Aufbau der Mizellen. Am 28. 3. 1924 folgte Wintgen einem Ruf an die einige Jahre vorher wieder ins Leben gerufene Universität Köln. Zunächst stand er als Abteilungsleiter der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts vor und hatte gleichzeitig einen Lehrauftrag für physikalische Chemie. Mit großer Zähigkeit und Energie verfolgte Wintgen sein Ziel, ein Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie ins Leben zu rufen, ein Ziel, das er 1930 verwirklichen konnte. Neben der Leitung dieses Instituts vertrat Wintgen noch bis zum Jahre 1940 nebenher die anorganische Chemie. Seine Emeritierung erfolgte im Jahre 1950. Zwei Jahre über diesen Zeitpunkt hinaus hat Wintgen vertretungsweise die Leitung des Instituts weitergeführt.*

*Die quantitative Erforschung der Vorgänge und Phänomene an Grenzflächen von Kolloiden, deren Zusammensetzung und Wechselwirkungen, regten Wintgen immer wieder zu neuen Fragestellungen an. Seine elektrochemischen Studien gelten in ihrer exakten Ausführung als beispielhaft. Wintgens These, daß die in kolloiden Lösungen enthaltenen elektrisch geladenen Teilchen in der engen Analogie zu Ionen als Kolloid- oder Mizellionen bezeichnet werden können und daß dementsprechend von einem elektrochemischen Äquivalent eines Kolloids gesprochen werden kann, hat sich bestätigt. Wintgen hat aufzeigen können, daß für die Differenz der spezifischen Leitfähigkeiten von Sol und intermizellarer Flüssigkeit, also für die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils, ein Wert zu ermitteln ist, der der Aufladung des Kolloidions entspricht. In Übereinstimmung mit diesem Befund führte er näherungsweise Berechnungen der Ladung verschiedenster Sole nach v. Hevesy durch. Bei seinen elektrophoretischen Studien an einzelnen Solen wies er in Zusammenarbeit mit seinem leider zu früh verstorbenen Mitarbeiter Hacker darauf hin, daß mit Hilfe der Geschwindigkeit einer scharf wandernden Grenze richtige Werte für die Beweglichkeit der Kolloidionen erhalten werden können.*

*Während der letzten Jahre seiner experimentellen Forschertätigkeit widmete sich Wintgen der Grundlagenforschung von Emulsionspolymerisationen. Er fand, daß Proportionalität besteht zwischen der absoluten Emulgatormenge und der Teilchenzahl im Latex. Benutzt man als Emulgator Natriumoleat,*

*so gilt diese Beziehung nur oberhalb der seit McBain und Ekwall bekannten kritischen Konzentration von Seifenlösungen. Wintgen stellte weiterhin fest, daß die Menge der zu polymerisierenden Verbindungen des Monomeren keinen Einfluß auf die Teilchenzahl, sondern nur auf die Teilchengröße besitzt, und daß bei der Emulsionspolymerisation des Chloroprens Poly-Chloropren-Amikronen und -Submikronen die Funktion eines Emulgators übernehmen können.*

*Robert Wintgen hat es verstanden, sowohl seinen Studenten wie auch seinen Mitarbeitern strenges wissenschaftliches Denken und eine große Exaktheit im Experiment nahezubringen. Seine Begeisterungsfähigkeit für die schwierigen Probleme der Kolloidchemie übertrug sich auf den stattlichen Kreis seiner Schüler; durch den Rat ihres Lehrers unterstützt, faßten sie, nach Wintgens fröhlicher und natürlicher Art, ihre Arbeit mit Mut und Energie an. Jeder seiner Schüler und Mitarbeiter wird sich auch mit Freude der schönen geselligen Abende im häuslichen Kreise Wintgens erinnern, die durch seine große Liebe zur Musik besondere Prägung erhielten.*

*Im Namen seiner früheren Schüler und Mitarbeiter gratulieren wir Herrn Professor R. Wintgen herzlich zu seinem Ehrentag und wünschen ihm einen schönen Lebensabend!*

*Ph. Laufenberg (Köln)* *P. Tillmann (Leverkusen)*

*Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen*

# Zur Thermochemie der Kautschukvulkanisation

*Von Lothar Hock und Gerhard Schröter*[1])

*Mit 16 Abbildungen und 7 Tabellen* (Eingegangen am 20. September 1956)

Während die Vulkanisation mit Schwefel schon seit über hundert Jahren in der Technik gebräuchlich ist und den Kautschuk erst zu einem so vielseitig verwendbaren Werkstoff gemacht hat, ist bis heute über die Natur der chemischen Umsetzungen während des Vulkanisierens und den Bindungszustand des Schwefels im vulkanisierten Kautschuk mit Sicherheit nur wenig bekannt. Man darf daher auch unter der „Wärmetönung bei der Kautschukvulkanisation" nicht die Reaktionswärme einer wohldefinierten chemischen Umsetzung, sondern nur den summarischen Wert der Enthalpiedifferenz von End- und Anfangszustand verstehen, wobei überdies beide Zustände vorläufig noch nicht eindeutig beschrieben werden können. Wegen dieser Unbestimmtheit sollen alle Theorien, die sich mit den möglichen Reaktionsmechanismen der Schwefelvulkanisation befassen, hier nicht weiter diskutiert werden. Unerläßlich erscheint es jedoch, die Vulkanisation als einen aus verschiedenartigen Vorgängen zusammengesetzten Reaktionsablauf kurz zu beleuchten und dabei den Anfangs- und Endzustand des Systems Kautschuk/Schwefel, soweit wie möglich, näher zu beschreiben.

[1]) Dissertation von G. Schröter, Naturwissenschaftliche Fakultät der Justus-Liebig-Hochschule (Gießen 1956).

## I. Allgemeines zur Kautschukvulkanisation

Der Naturkautschuk besteht aus langen Molekülketten, die man sich aus Isoprenmolekülen, durch 1,4-Addition entstanden, denken kann. Auf jede $C_5H_8$-Einheit kommt daher eine Doppelbindung, was in zweifacher Hinsicht von Bedeutung ist:

1. Auftreten von cis-trans Isomerie, wobei dem Naturkautschuk nach Röntgeninterferenzuntersuchungen (1) an gedehnten und damit teilweise kristallisierten Kautschukstreifen die cis-Form zukommt (Guttapercha und Balata zeigen dagegen trans-förmigen Bau).

2. Besondere Reaktionsfähigkeit, die sich zum Beispiel in dem Additionsvermögen für Halogene, der leichten Angreifbarkeit durch Ozon und dem Eingehen von „Vulkanisationsreaktionen" äußert.

Wichtig ist dabei noch die Frage nach dem mittleren Molekulargewicht des Naturkautschuks. Aus osmotischen Messungen an benzolischen Lösungen (1) und aus Molekulargewichtsbestimmungen von Geoffrey Gee (2) nach der Rastschen Methode wurden übereinstimmend Werte von etwa $1–3 \cdot 10^5$ erhalten. Das bedeutet, daß jeweils einige tausend $C_5H_8$-Einheiten zu einer verknäuelten Hauptvalenzkette verbunden sind (W. Kuhn).

„Vulkanisation" im allgemeinsten Sinne bewirkt nun eine Änderung im physikalischen Verhalten, die sich vor allem in folgenden Eigenschaften äußert: 1. Abnahme der

Plastizität und der Quellfähigkeit sowie Verlust der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, 2. Zunahme der Zerreißfestigkeit und des Elastizitätsmoduls.

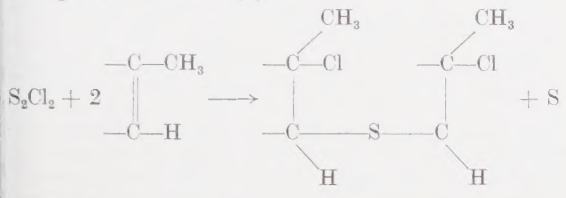
Man kann durch recht verschiedenartige chemische Umsetzungen diese bemerkenswerten Eigenschaftsänderungen erzielen. Am längsten bekannt ist die Vulkanisation mit Schwefel. Auch die Schwefelhomologen Selen und Tellur wirken vulkanisierend (3). Ferner hatte früher die sogenannte „Kaltvulkanisation" mit Lösungen von Chlorschwefel in Benzin technische Bedeutung. Wirksam sind außerdem Verbindungen, die leicht in Radikale spalten, wie Dibenzoylperoxyd (4) oder Diazoaminoverbindungen (5), bzw. kräftig oxydierend wirken, wie sym.-Trinitrobenzol (6). Interessant ist auch die Vulkanisation des synthetisch gewonnenen Neoprens

$$(-CH_2-CCl=CH-CH_2-)_n\,,$$

das man dabei im Gemisch mit Magnesiumoxyd erhitzt (7). Hier beruht der Vulkanisationseffekt offenbar auf einer Verknüpfung der Ketten durch Ätherbrücken:

$$\ldots C-Cl + MgO + Cl-C\ldots \rightarrow \ldots C-O-C\ldots + MgCl_2.$$

Auch bei der Vulkanisation mit Chlorschwefel konnte die Bildung solcher „Brückenbindungen" sicher nachgewiesen werden (8):



Auf Grund von mehr morphologischen Betrachtungen hatten L. Hock sowie auch K. H. Meyer und H. Mark (9) schon in früheren Jahren auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der eigentliche Vulkanisationseffekt auch bei der (technisch allein bedeutsamen) Heißvulkanisation mit Schwefel in der Ausbildung solcher Bindungen zwischen verschiedenen Mizellen bestehe. Später hat dann in einer zusammenfassenden Betrachtung A. van Rossem (10) gezeigt, daß die Annahme von Brückenbindungen, über deren Natur zunächst keine weitere Aussage gemacht werden soll, die durch die Schwefelvulkanisation erzeugten Änderungen im physikalischen Verhalten am anschaulichsten erklärt, indem die einzelnen Makromoleküle durch die Haftstellen beim Einwirken äußerer Kräfte am Abgleiten voneinander gehindert werden (Verminderung der Plastizität) und es beim Eindringen organischer Lösungsmittel so nur noch zu einer begrenzten Quellung kommt.

Die auf thermodynamisch-statistischen Überlegungen beruhende Theorie der kautschukartigen Elastizität, die den kautschukelastischen Zustand aller in Frage kommenden hochmolekularen Stoffe zu deuten vermag, dürfte eine weitere Stütze der Brückentheorie sein. Durch statistische Berechnungen kam z. B. W. Kuhn (11) zu einer relativ einfachen Formel, die bei einer Zunahme der Anzahl der Brückenbindungen ein Ansteigen des Elastizitätsmoduls erkennen läßt:

$$E = 7\,RT \cdot \frac{d}{M'}\,,$$

wo $d$ = Dichte, $M'$ = Molgew. zwischen zwei Haftstellen, $E$ = Elastizitätsmodul ist, d. h. je kleiner $M'$ (durch ansteigenden Vernetzungsgrad), desto größer $E$. – Da andererseits mit wachsendem Gehalt an während der Vulkanisation gebundenem Schwefel der Modul ansteigt, kommt man so – gewissermaßen auf physikalischem Weg – zu einer Deutung der Schwefelvulkanisation als einer Folge von Vernetzungsreaktionen, bei denen der Schwefel also irgendwie unter Brückenbildung reagiert. Über die Art der Brückenbindungen sowie über den Reaktionsmechanismus vermag die statistische Theorie keine Aussagen zu machen. Allerdings muß man nach neuerer Anschauung die Einschränkung machen, daß nicht der ganze gebundene Schwefel als „Brückenschwefel" vulkanisierend wirkt, sondern daß ein Teil auch andersartig gebunden werden kann. Diese verschiedenen Bindungsmöglichkeiten des Schwefels sollen später noch diskutiert werden.

Außerdem muß man zwischen einer Vulkanisation ohne und mit organischen Vulkanisationsbeschleunigern unterscheiden. Mit Beschleunigern erhält man ganz allgemein trotz erheblich niedrigerer Schwefelgehalte (1–4%) Vulkanisate mit besseren physikalischen Eigenschaften. Man kann dies mit der Annahme erklären, daß alle Beschleuniger neben ihrer aktivierenden Wirkung auch einen reaktionslenkenden Einfluß ausüben, indem sie die intermolekulare Reaktion des Schwefels gegenüber der intramolekularen begünstigen (12). Inwieweit die Beschleuniger selbst oder deren Reaktionsprodukte mit in das Vulkanisat eingebaut werden, ist noch unbekannt. Auch über die Reaktionsmechanismen sowie über die Rolle des Zinkoxyds (Aktivator der organischen Vulkanisationsbeschleuniger) ist man erst durch Teiluntersuchungen unterrichtet. Berücksichtigt man ferner, daß sowohl rhombischer, wie auch monokliner, geschmolzener (wenigstens bei nicht so hoher Temperatur der Schmelze) und gelöster Schwefel in $S_8$-Ringen auftritt, so erkennt man hierin eine weitere Komplikation. Bloomfield (12) vertritt dabei die Ansicht, daß durch die Beschleuniger die Monosulfidvor den Polysulfidbrücken begünstigt werden.

Unbedingt notwendig für die Schwefelvulkanisation ist das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindungen in den Makromolekülen des Kautschuks; denn wenn dieser vollständig hydriert ist, läßt er sich nicht mehr vulkanisieren (1). Es wäre sehr wichtig zu wissen, in welchem Ausmaß nun die Doppelbindungen bei der Schwefelaufnahme in einfache Kohlenstoffbindungen übergehen. Von verschiedenen Autoren wurden Arbeiten veröffentlicht, in denen mit Hilfe von Halogenadditionsmethoden festgestellt wurde, daß bei Mischungen ohne Beschleuniger je Atom gebundenen Schwefels eine Doppelbindung abgesättigt wird (13). Die Versuchsmethodik ist aber nicht zuverlässig; denn der im Vulkanisat zum Teil als Sulfid gebundene Schwefel vermag auch noch Halogen anzulagern. Man hat also noch keine gesicherte stöchiometrische Beziehung zwischen der Menge gebundenen Schwefels und dem Verlust an Doppelbindungen.

## II. Löslichkeit des Schwefels in Kautschuk

Da Schwefel in niedermolekularen Kohlenwasserstoffen zum Teil recht gut löslich ist, kann man auch bei Kautschuk zumindest eine schwache Lösetendenz vermuten. Vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet hat der kautschukartige ja immer noch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem flüssigen Zustand: Zwar sind nur in diesem die Einzelmoleküle in allen drei Raumrichtungen frei beweglich (Makro-Brownsche Bewegung), doch besitzen dafür in jenem die einzelnen Kettensegmente noch große Beweglichkeit (Mikro-Brownsche Bewegung). Da sich außerdem

die zwischenmolekularen Kräfte (je Kohlenstoffatom) bei zunehmender Molekülgröße kaum ändern werden, kann man insofern also den Kautschuk in erster Näherung mit einer niedermolekularen organischen Flüssigkeit vergleichen.

In einer sehr sorgfältigen Studie haben Kemp, Malm, Winspear und Stiratelli (14, hier auch Literaturangaben früherer Arbeiten) Löslichkeitsbestimmungen bei Temperaturen zwischen 15° und 88°C durchgeführt, indem sie an dünnen Kautschukfolien mit 1–6% Schwefel unter dem Mikroskop beobachteten, bei welcher Temperatur sich beim langsamen Abkühlen der jeweiligen Probe Schwefel ausschied. Zur Kontrolle wurde der abgeschiedene Schwefel durch vorsichtiges Erwärmen der Mischung wieder in Lösung gebracht.

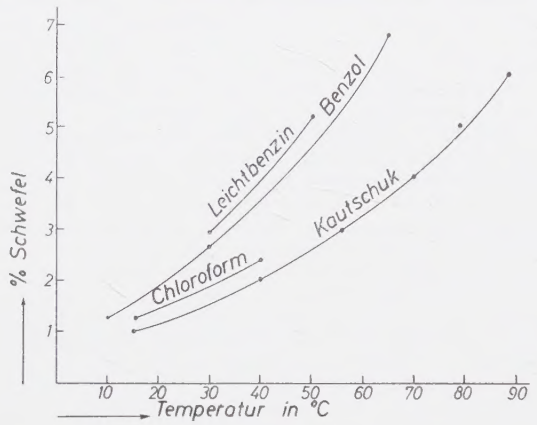



Abb. 1. Löslichkeit von Schwefel in Kautschuk und einigen organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Sättigungspunkt einer bestimmten Mischung war so nach Angaben der Autoren auf etwa 1°C genau reproduzierbar. Die nach dieser Methode gefundenen Löslichkeiten sind in Abb. 1 aufgetragen. – Die Werte der früheren Autoren sind zum Teil abweichend, liegen aber in derselben Größenordnung. Wie man der Abb. 1 entnehmen kann, hat das niedermolekulare Leichtbenzin (Sdp. 80–100°C) ein ähnliches Lösevermögen für Schwefel, was für den oben angestellten Vergleich spricht.

Wenn man nun auch weiß, wieviel Schwefel der Kautschuk bei einer bestimmten Temperatur maximal lösen kann, so ist damit doch im allgemeinen der Zustand einer „rohen" Kautschukmischung nicht sicher definiert. Beim Mischen auf der Walze löst sich der Schwefel keineswegs bis zur Sättigungskonzentration, die der Mischtemperatur entspricht, auf. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels ist im Kautschuk wegen der großen inneren Reibung viel kleiner als in einer Flüssigkeit, so daß die Auflösung der kleinen Schwefelteilchen auch viel langsamer erfolgt.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die sehr eindrucksvollen mikroskopischen Studien von H. Pohle (15), der auch schon auf das Problem der „lokalisierten Vulkanisation" hinwies, sowie von J. Kruse (16). Da nämlich im mikroskopischen Bild die Verteilung des Schwefels in der rohen Mischung inhomogen ist, kann auch, wenigstens bei höheren Schwefelgehalten, die Bindung desselben nicht gleichmäßig sein.

## III. Berechnung der Lösungswärme des Schwefels in Kautschuk

Da in der unvulkanisierten Mischung der Schwefel wenigstens zum Teil ungelöst ist, so daß der Anfangszustand des Schwefels bei der Vulkanisation eindeutig weder als fest noch als gelöst angebbar ist, geht in die gesuchte Wärmetönung u. U. auch die Lösungswärme für den erst während der Vulkanisation in Lösung gehenden Schwefel ein. Um diesen Einfluß wenigstens der Größe nach abschätzen zu können, kann man die („letzte") Lösungswärme im System Schwefel/Kautschuk aus der in Abb. 1 wiedergegebenen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit mittels der Gleichung von Clausius-Clapeyron berechnen:

$$\frac{d \ln x_i}{d T} = \frac{Q}{RT^2}\,; \text{ integriert: } Q = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{x_2}{x_1}\,.$$

$Q$ = Lösungswärme je Mol, $x_i$ = Sättigungskonz. des Schwefels bei der Temperatur $T_i$, $R$ = molare Gaskonstante, 2 cal · grad$^{-1}$.

Die mittlere Lösungswärme im Temperaturbereich zwischen 15° und 88°C ergibt sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte aus Abb. 1 zu $5{,}1 \cdot 10^3$ cal pro Mol Schwefel.

Da man in fast allen Lösungsmitteln ein Molekulargewicht des Schwefels entsprechend $S_8$ gefunden hat, darf man annehmen, daß sich der Schwefel auch im Kautschuk in Form von $S_8$-Molekülen löst. Folglich muß man den oben erhaltenen Wert noch durch acht dividieren, um die Lösungswärme pro Grammatom Schwefel zu erhalten:

637 cal/g-Atom bzw. 20 cal/g Schwefel.

Vergleicht man die so berechnete endotherme Lösungswärme in Kautschuk mit kalorimetrisch in anderen Lösungsmitteln gemessenen Werten, so findet man recht gute Übereinstimmung mit den Systemen Chloroform/Schwefel und Benzol/Schwefel, bei denen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse vorliegen wie bei Kautschuk/Schwefel. Brönsted und Pickering bestimmten folgende (integralen!) Lösungswärmen in Chloroform und Benzol:

| | Brönsted (17) | Pickering (18) |
|---|---|---|
| Chloroform | 640 cal/g-Atom | 697 cal/g-Atom |
| Benzol | 667 cal/g-Atom | 690 cal/g-Atom |

Die gute Übereinstimmung dieser – wohl unbedenklich vergleichbaren – Werte darf man als Stütze für die Annahme ansehen, daß Schwefel sich auch im Kautschuk in Form von $S_8$-Molekülen auflöst.

## IV. Frühere Bestimmungen der Vulkanisationswärme des Kautschuks

In den bisher veröffentlichten Arbeiten über die Wärmetönung bei der Vulkanisation wurden drei prinzipiell verschiedene Methoden angewandt:

a) Bestimmung aus der Differenz der Verbrennungswärmen.

b) Bestimmung allein durch Verfolgung des Temperaturverlaufs an der vulkanisierenden Mischung.

c) Bestimmung durch Vulkanisation in einem geeigneten Kalorimeter.

*a) Bestimmung aus Verbrennungswärmen*

Die Enthalpiedifferenz von vulkanisiertem und unvulkanisiertem Kautschuk könnte man grundsätzlich thermodynamisch einwandfrei aus den jeweiligen Verbrennungswärmen bestimmen. – Da jedoch ein Gramm Kautschuk in der kalorimetrischen Bombe etwa 10000 cal liefert, die Vulkanisationswärme bei niedrigen Schwefelgehalten jedoch größenordnungsmäßig nur einige Kalorien pro Gramm Kautschukmischung beträgt, kann man hierbei keine auch nur annähernd zuverlässigen Ergebnisse erwarten. Außerdem muß noch berücksichtigt werden, daß Beobachter, die sich dieses Verfahrens bedienten, hohe Vulkanisationstemperaturen (160–180° C) bei langen Heizzeiten (etwa 6 Stunden) und reichlichem Schwefelzusatz anwandten. Unter diesen Bedingungen pflegt jedoch eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff zu entweichen, der bei der Verbrennung der ausvulkanisierten Probe in der kalorimetrischen Bombe nicht mit erfaßt wird.

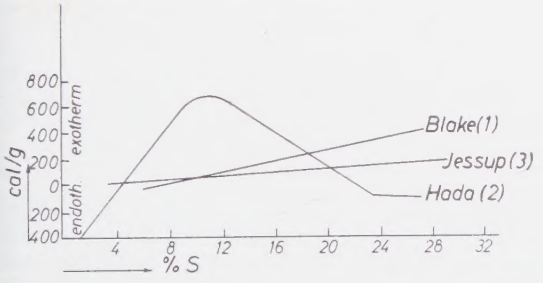



Abb. 2. Die nach der Verbrennungsmethode von drei Autoren bei Mischungen mit verschiedenen Schwefelgehalten gefundenen Vulkanisationswärmen in cal/g Mischung

Blake (19) führte daher auch nur einige tastende Versuche durch und wandte sich der zweiten Methode zu. Hada, Fukaya und Nakajima (20) arbeiteten mit gereinigtem Kautschuk, um ein besser definiertes Ausgangsmaterial zu bekommen. Jessup und Cummings (21) analysierten nach der Verbrennung den gesamten Bombeninhalt, um die Verbrennungswärmen exakter bestimmen zu können. Trotz dieser Verfeinerungen konnte nicht einmal der endotherme bzw. exotherme Charakter der Reaktionswärme immer sicher nachgewiesen werden. Aus Abb. 2 kann man ersehen, wie unterschiedlich bei einfachen Schwefel/Kautschukmischungen die gefundenen Werte der Vulkanisationswärme bei jeweils gleichen Schwefelgehalten sind.

*b) Bestimmung aus dem Temperaturverlauf beim Vulkanisieren*

Bei der zweiten Methode (22–26) mißt man im Prinzip die Temperaturerhöhung, die durch die Vulkanisationswärme in der Kautschukprobe selbst erzeugt wird. Dabei lassen sich zwei experimentelle Anordnungen unterscheiden.

1. Man wickelt einen Streifen der Gummimischung um ein Thermometer oder die eine Lötstelle eines Thermoelementes, bringt den entstandenen Zylinder in eine Metallhülse und erhitzt in einem Öl- bzw. Dampfbad konstanter Temperatur. Mit zunehmender Erwärmung der Kautschukprobe beginnt diese nun zu vulkanisieren. Die sich dabei entwickelnde Reaktionswärme führt zu einer Temperaturerhöhung im Innern der Probe. Nimmt man nun einmal eine Blindprobe

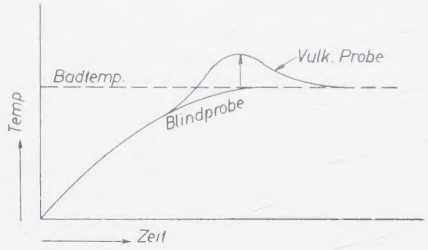



Abb. 3. Temperaturverlauf im Innern einer vulkanisierenden Probe

(d. h. eine schon ausvulkanisierte), das andere Mal eine rohe Mischung mit gleichem Schwefelgehalt und trägt die beobachteten Temperaturen gegen die Zeit graphisch auf, so erhält man zwei Kurven, wie sie z. B. in Abb. 3 dargestellt worden sind. Die maximale Temperaturerhöhung $\Delta T$ gibt dabei ein rohes, qualitatives Maß für die entwickelte Wärmemenge. Mit einer solchen Anordnung haben Williams und Beaver (22), Perks (23), Bruce (24) und Blake (26) gearbeitet. Dabei wurde normalerweise auf die Erwärmung der Blindprobe verzichtet und nur $\Delta T$ gemessen.

2. Hada und Nakajima (25) entwickelten eine Differentialmethode: Hierbei werden eine noch unvulkanisierte und eine bereits ausvulkanisierte Probe gleicher geometrischer Gestalt, gleichen Gewichts und mit demselben Schwefelgehalt in einem Ölbad auf 160° C erhitzt. Ein Thermoelement (jeweils eine Lötstelle in der Mitte der beiden Kautschukzylinder von 1,0 bzw. 1,5 cm ⌀) zeigt nun gleich die durch die Reaktionswärme bewirkte Temperatursteigerung an. – Auch hier wurden die maximalen Temperaturerhöhungen der verschiedenen Mischungen miteinander verglichen.

Nun ist aber dieser gemessene Temperaturanstieg außer vom Schwefelgehalt, also der insgesamt entwickelten Wärmemenge, auch noch von der Vulkanisationsgeschwindigkeit und vom Durchmesser der benutzten Versuchszylinder abhängig. Wenn sich der Versuch nämlich über einen längeren Zeitraum (etwa über zwei Stunden) erstreckt oder nur dünne Kautschukzylinder von vielleicht 0,5 cm ⌀ verwandt werden, kann ein großer Teil der entwickelten Wärme in das Heizbad entweichen. – Den Einfluß der durch die Temperatur des Bades gegebenen Reaktionsgeschwindigkeit auf die maximale Temperaturerhöhung $\Delta T$ bei einer Mischung mit 10% Schwefel (ohne Beschleuniger) erkennt man (21) aus Tab. 1.

Die Vulkanisationsgeschwindigkeit und damit die maximale Temperaturerhöhung $\Delta T$ ist also stark temperaturabhängig. – Infolge stark voneinander abwei-

Tabelle 1
Temperaturanstieg während der Vulkanisation

| Badtemperatur | $\Delta T$ |
|---|---|
| 150°C | 0°C |
| 161°C | 2°C |
| 172°C | 4°C |
| 176°C | 30°C |

chender Versuchsbedingungen (Temperatur, Zylinder-Radius usw.) sind die Ergebnisse der verschiedenen Autoren kaum zu vergleichen. Man kann aber zwei Aussagen machen, die wohl als weitgehend gesichert betrachtet werden dürfen: Auch bei Mischungen bis etwa 5% Schwefelgehalt wird Wärme frei (23, 26), im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hada und Mitarb. (20), die ja bei ihren Bestimmungen nach der Verbrennungsmethode bis zu einem Schwefelgehalt von 4% recht erhebliche endotherme Wärmetönungen fanden. – Mit zunehmendem Schwefelgehalt der Mischungen wird auch die Reaktionstemperatur höher, allerdings auch auf Grund erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit. Wie nämlich aus einer zusammenfassenden Arbeit von Springer (27) über die Kinetik der Kautschukvulkanisation hervorgeht, ist die Vulkanisation einer einfachen Kautschuk/Schwefelmischung ohne Beschleuniger etwa eine Reaktion nullter Ordnung; mit steigendem Schwefelgehalt der Mischung wächst also auch die Vulkanisationsgeschwindigkeit, was, wie oben schon erläutert wurde, bei dieser Meßmethode auch zu einer Steigerung der maximalen Temperaturerhöhung führen muß.

*c) Bestimmung durch kalorimetrische Messungen*

Schon in früheren Jahren sollten im hiesigen Institut die energetischen Verhältnisse bei der Vulkanisation näher untersucht werden; S. Boström (28) führte einige tastende kalorimetrische Versuche zur Kaltvulkanisation mit Chlorschwefel aus, deren Ergebnisse nicht sicher gedeutet werden konnten. Man darf jedoch nicht, wie es Pherson (29) tat, die von Boström erhaltenen Wärmetönungen mit den bei der Heißvulkanisation gefundenen vergleichen, weil sie zufällig in derselben Größenordnung liegen. Bei der Vulkanisation mit Chlorschwefel liegt auf jeden Fall ein anderer Reaktionsmechanismus vor, da auch Chlor in das Vulkanisat eingebaut wird (30).

Die einzigen Autoren, die bis jetzt eine umfangreicherere kalorimetrische Untersuchung der Heißvulkanisation durchgeführt haben, waren Pherson und Bekkedahl (29). Ihr Kalorimeter bestand aus einem Kupferzylinder mit mehreren Bohrungen zur Aufnahme von Kautschukprobe, Thermometer, Heizung und Stahlkugeln (Abb. 4). Dieser Zylinder war von einem Dewargefäß umgeben, das durch ein Cymol-Dampfbad auf 175°C gehalten wurde. Ein Versuch gestaltete sich wie folgt:

Die Kautschukmischung wurde bei ca. 100°C durch Pressen zu einem Zylinder von 1 cm ⌀ geformt. Dieser Versuchskörper wurde dann in die dafür vorgesehene Bohrung eingebracht und die Temperaturerniedrigung des Kupferzylinders durch elektrische Heizung schnell ausgeglichen. Die bei der nun beginnenden Vulkanisation auftretende Wärmetönung bewirkte ein Ansteigen der Temperatur des Zylinders, angezeigt durch ein Quecksilberthermometer mit $^1/_{10}$°C-Einteilung. Durch Einbringen kleiner Stahlkügelchen von Zimmertemperatur und bekannter Wärmekapazität wurde die-

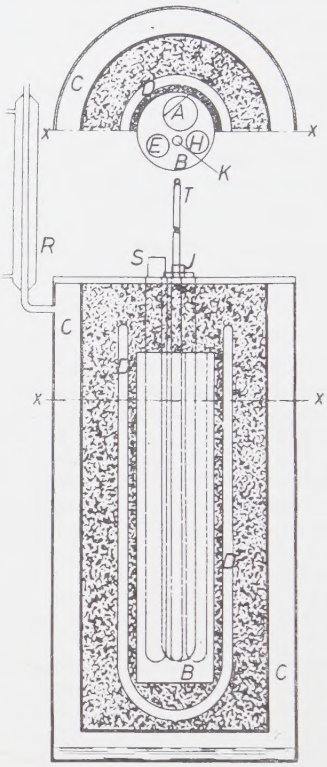



Abb. 4. Kalorimeter von Pherson und Bekkedahl
*A*. Bohrung für Stahlkugeln – *B*. Kupferzylinder – *C*. Cymol-Dampfbad – *D*. Dewar-Gefäß – *E*. Bohrung für die Probe – *H*. Bohrung für die Heizung – *I*. Rohr zum Einbringen der Stahlkugeln – *K*. Bohrung für das Thermometer – *R*. Rückflußkühler – *S*. Rohr zum Einbringen der Probe – *T*. Thermometer

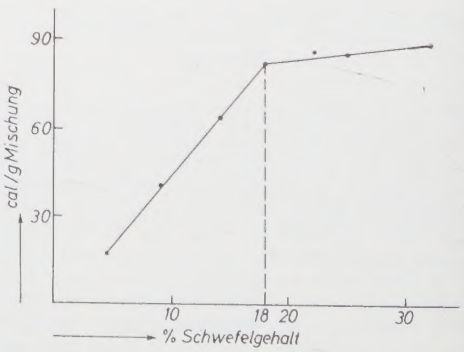



Abb. 5. Ergebnisse aus der Arbeit von Pherson und Bekkedahl: Vulkanisationswärmen in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Mischungen

ser Temperaturanstieg dauernd kompensiert. Die in der Kautschukprobe entwickelte Wärmemenge ergab sich bei dieser Versuchsanordnung direkt aus der Anzahl der Stahlkugeln. Es wurden Wärmetönungen von etwa 12 kcal pro Grammatom Schwefel gefunden. Die in Abb. 5 aufgetragenen Ergebnisse lassen erkennen, daß zwischen 4 und 18 und dann wieder zwischen 18 und 32% Schwefel die Wärmetönungen proportional dem Schwefelgehalt sind. Für eine zehnprozentige Mischung ergeben sich etwa 45 cal/g Mischung. Jessup (21) und Blake (19) erhielten für solch eine Mischung nach der Verbrennungsmethode etwa 60 cal/g (s. Abb. 2).

Wichtiger als der Vergleich der gefundenen Absolutwerte mit denen anderer Forscher scheint jedoch ein Blick auf den Habitus der Kurve in Abb. 5 zu sein. Besonders auffällig ist daran der Knick bei 18% Schwefelgehalt. Pherson und Bekkedahl erklären dies mit der Annahme, daß der Schwefel in zwei nicht näher definierten Stufen mit dem Kautschukkohlenwasserstoff reagiere, wobei die zweite Reaktionsweise eben erst bei höheren Schwefelgehalten ($> 18\%$) erfolge und von einer geringeren Wärmetönung begleitet sei. Die formale Beschreibung der Schwefelvulkanisation durch zwei „Reaktionen", einer „Weichgummi"- und einer „Ebonitreaktion" findet man in der Literatur häufiger. Blake (26), der eine ähnliche Abnahme auch zur Beschreibung seiner erhaltenen Temperaturkurven macht, schreibt jedoch der „Weichgummireaktion", die sich übrigens nur über niedrigere Schwefelgehalte (bis etwa 6%) erstrecken soll, die geringere Wärmetönung zu. – Es bleibt wohl erforderlich, noch nach einer ergänzenden Erklärung des in Abb. 5 dargestellten Kurvenverlaufs zu suchen. Zwei Möglichkeiten kommen dafür in Frage: 1. In den Mischungen mit höheren Schwefelgehalten blieb nach der Vulkanisation relativ mehr Schwefel ungebunden als in den schwefelärmeren. – Die Prozentangaben in Abb. 5 beziehen sich nämlich auf die Menge des auf der Mischwalze dem Kautschuk zugegebenen Schwefels, nicht auf den Gehalt an nach der Vulkanisation wirklich chemisch gebundenem Schwefel, da die beiden Autoren überhaupt keine Schwefelanalysen nach den kalorimetrischen Versuchen gemacht haben. – 2. Da die Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk begrenzt ist, dürfte sich besonders bei hohen Schwefelgehalten der endotherme Einfluß von Schmelz- und Lösungswärme des Schwefels bemerkbar gemacht haben. – Es kann jedoch nicht entschieden werden, inwieweit die hier dargelegten Gründe genügen, um den auffälligen Knick in der besagten Kurve zu erklären.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in den bisher veröffentlichten Arbeiten über Wärmetönungen bei der Vulkanisation vor allem die einfachen Kautschuk-Schwefelmischungen ohne organische Beschleuniger untersucht wurden. Um trotzdem eine möglichst schnell verlaufende Reaktion zu erzielen, wurde stets bei recht hohen Temperaturen (zwischen 150 und 184 °C) gearbeitet, denn die Vulkanisationsgeschwindigkeit wird bei einer Temperatursteigerung um 10 °C auf das zwei- bis dreifache erhöht, hat also einen van't Hoffschen Temperaturkoeffizienten, welcher in der für chemische Reaktionen üblichen Größenordnung liegt (Springer l. c.). Bei diesen relativ hohen Temperaturen werden gerade wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen Nebenreaktionen wie Oxydation oder beginnende thermische Zersetzung an Bedeutung gewinnen. Außerdem beginnt bei diesen Temperaturen der Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwicklung dehydrierend zu wirken, was dann mit den anderen Nebenreaktionen zu einer Wärmetönung führen muß, die nicht mehr für die eigentliche Vulkanisation charakteristisch ist. – Von den bisher bestimmten Wärmetönungen bei der Heißvulkanisation mit Schwefel können nur die Werte von Pherson und Bekkedahl in dem gekennzeichneten Rahmen als zuverlässig angesehen werden, wobei allerdings für die schwefelreicheren Mischungen die oben erhobenen Bedenken geltend gemacht werden müssen und Mischungen mit den praktisch wichtigen Schwefelgehalten $< 5\%$ noch fehlen.

## V. Aufbau der kalorimetrischen Apparatur bei eigenen Messungen

### *a) Das Zwillingskalorimeter*

Wie bemerkt, fehlten vor allem zuverlässige Messungen an Mischungen im Bereich von 1–4% Schwefelgehalt (gerade in dem technisch interessierenden Gebiet), gleichzeitig unter milden Temperaturbedingungen vulkanisiert, bei denen die eben erwähnten störenden Nebenreaktionen noch nicht ins Gewicht fallen. Es ergab sich also die Aufgabe, eine genügend empfindliche kalorimetrische Apparatur zu entwickeln, die es gestattet, die zu erwartenden geringen Wärmetönungen mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Drei grundsätzliche Schwierigkeiten stellen sich nun der kalorimetrischen Bestimmung der Vulkanisationswärmetönung in den Weg:

1. Es muß bei erhöhter Temperatur um 100 °C gearbeitet werden.

2. Die Vulkanisation setzt schon mit eintretender Erhitzung der Kautschukmischung ein.

3. Die Wärmeentwicklung ist relativ gering (höchstens einige Kalorien je Gramm Mischung) und verteilt sich zudem über einen Zeitraum von ½–2 (oder auch mehr) Stunden.

Die erste Bedingung ist nur erfüllbar, wenn das ganze Kalorimeter mit einem Mantel konstanter Temperatur, bei der die Vulkani-

sation erfolgen soll, umgeben ist. Weiterhin schien eine Differenzmethode zur Behebung der sich aus den beiden anderen Punkten ergebenden Schwierigkeiten am besten geeignet. Durch Kompensation lassen sich so die insbesondere auf den Wärmeaustausch mit der Umgebung zurückzuführenden Fehler am besten ausgleichen. Dies geschah mittels folgenden Differentialkalorimeters:

Aus einem gegossenen Aluminiumzylinder wurden zwei gleiche Hohlzylinder mit aufschraubbaren Deckeln gedreht (vgl. auch Abb. 6) und mit drei Haken zum Aufhängen, sowie drei Bohrungen für die Thermoelemente versehen. – Die beiden Blöcke wurden innerhalb großer

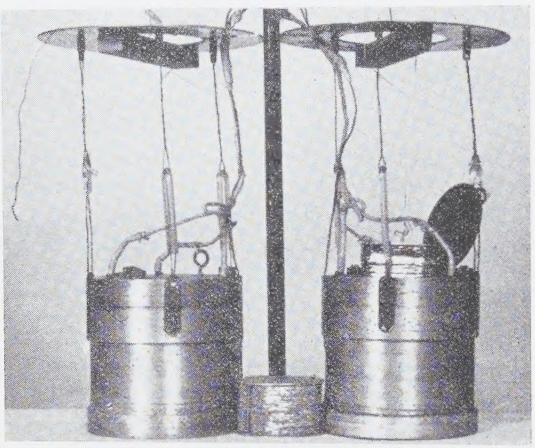


Abb. 6. Photographie der beiden Aluminiumblöcke mit den Kautschukstapeln

Messingbüchsen an diese Büchsen verschließenden Messingdeckeln aufgehängt. Durch einen Umlaufthermostaten ließ sich das ganze System auf einer konstanten Arbeitstemperatur (z. B. 90° C) halten. – Der eine Block diente zur Aufnahme der unvulkanisierten, der andere zur Aufnahme einer gleichen Gewichtsmenge bereits ausvulkanisierter Mischung. Die dicken Deckel wurden beide mit einer durch eine Messingklappe verschließbaren Öffnung zum Einbringen der Kautschukkörper in die Höhlungen der zylindrischen Metallblöcke versehen. Diese Kautschukkörper bestehen aus etwa fünfzig 1 mm dicken und etwa 1 Gramm schweren, runden Scheiben (5 cm ⌀) der unvulkanisierten Kautschukmischung (bzw. aus bereits ausvulkanisierten Scheiben genau gleicher Masse), die man vorher jeweils aus einem kalanderten Fell ausstanzen muß. Sie werden zwecks besserer Wärmeableitung einzeln in passende Aluminiumfolien gehüllt und dann zu einem kleinen Stapel zusammengepreßt, der oben und unten jeweils von einem Aluminiumblech abgeschlossen wird. Selbstverständlich sind die Massen des Aluminiums in beiden Stapeln genau gleich. Überhaupt wurde bei der Bearbeitung der beiden jeweils etwa 1200 g schweren Kalorimeterblöcke streng auf Symmetrie geachtet. Alle entsprechenden Einzelteile aus gleichem Material (Al, Fe, Messing) mußten auf genau gleiches Gewicht gebracht werden, um gleiche Wärmekapazitäten zu erreichen. Diese betragen je Block einschließlich Beschickung etwa 290 cal per Grad. Die Wärmekapazität eines Kautschukstapels einschließlich Aluminium ist daran mit kaum 10% beteiligt.

In beiden Kalorimeterblöcken befindet sich unter der den inneren Hohlraum abschließenden Bodenplatte in gutem Wärmekontakt je eine kleine Heizwicklung aus hochwertigem Manganindraht (0,1 mm ⌀; 51,1 Ω/m), in einer Brückenschaltung auf genau gleichen Widerstand von etwa 100 Ω gebracht. Dessen Änderung mit der Temperatur ist geringfügig. Bei einem Temperaturanstieg von z. B. 70° C beträgt seine Abnahme nur etwa 0,02 Ω. – Der elektrische Wider-

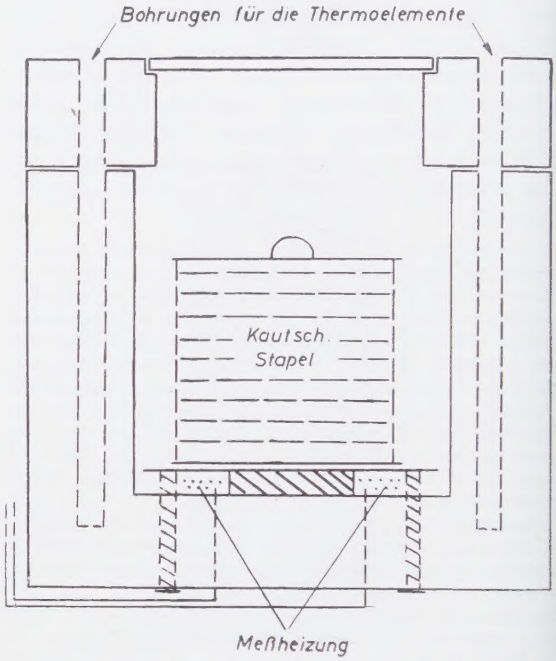



Abb. 7. Aufbau eines Aluminiumblockes

stand der 0,2 mm starken Kupferzuleitungen ist zu vernachlässigen. Diese Heizwiderstände – jeweils auf der mit ausvulkanisierter Mischung beschickten Blindseite betrieben – dienen zum Kompensieren der im anderen Aluminiumblock auftretenden Vulkanisationswärme und sollen kurz „Meßheizung" benannt werden.

Die von einer Meßheizung gelieferte Energie wird direkt als Produkt aus Volt, Ampère und Sekunden in Wattsekunden gemessen. Eine Meßbatterie großer Kapazität liefert den (sehr konstanten!) Strom, und zwei Präzisionsinstrumente in Verbindung mit einem Schiebewiderstand dienen zum Einstellen und Messen von Stromstärke und Spannung. – Die jeweiligen Heizzeiten werden mit einer Additionstoppuhr gemessen, die die Summe vieler Einzelintervalle abzulesen gestattet.

*b) Die Thermoelemente*

Zur Anzeige der zwischen den beiden Kalorimeterblöcken auftretenden Temperaturdifferenz dient eine Thermoelementbatterie aus jeweils neun Kupfer (0,12 mm ⌀)/Konstantan (0,14 mm ⌀)-Lötstellen in Verbindung mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer (Abb. 8). Drahtdicke und -länge (Anzahl der Lötstellen) wurden so abgestimmt, daß der aperiodische Grenzwiderstand des Instrumentes erreicht wird. – Jeweils drei Lötstellen, mit Siliconlack hitzebeständig isoliert, sind in einem Messingröhrchen untergebracht. Einbettung in eine leicht schmelzende Legierung (60° C) sorgt für guten Wärmeübergang. Die Messingröhrchen

passen gleitend in die jeweils drei um 180° versetzten Bohrungen der beiden Kalorimeterblöcke. Durch diese gleichmäßige Verteilung der Lötstellen ist eine einwandfreie Mittelung der Temperaturdifferenz zwischen den Aluminiumblöcken gewährleistet. Sie wird gemessen mittels eines erschütterungsfrei aufgestellten Spiegelgalvanometers mit Lichtmarke auf der 2 m entfernten Skala (Ablesung auf 1 mm genau). Die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung beträgt etwa $8 \cdot 10^{-4}$ °C pro Millimeter auf der Skala. Sie wurde durch Messen bekannter Temperaturdifferenzen ermittelt. Um die Stellung der Lichtmarke auf der Skala beliebig variieren zu können, wurde in der Galvanometerzuleitung ein Stück Manganindraht (0,25 Ω) thermokraftfrei eingelötet, dessen beide Enden über einen hochohmigen Stöpselrheostaten mit einer Spannungsteilerschaltung verbunden sind. Wie aus Abb. 8 hervorgeht, lassen sich so im eigentlichen Galvanometerstromkreis kleine Gegenspannungen erzeugen, wodurch man vor Versuchsbeginn die Lichtmarke leicht auf den Nullpunkt der Skala bringen kann. – Eine andere thermometrische Anordnung, bestehend aus zwei Lötstellen in Verbindung mit einem Universalgalvanometer geringerer Empfindlichkeit, vermag die Temperaturdifferenz zwischen einem Kalorimeterblock und dem umgebenden Messingzylinder (vgl. den nächsten Abschnitt) zu messen. – Dieses Thermoelement soll im folgenden der Kürze wegen „Grobmessung", die zuerst beschriebene Thermoelementbatterie „Feinmessung" genannt werden.

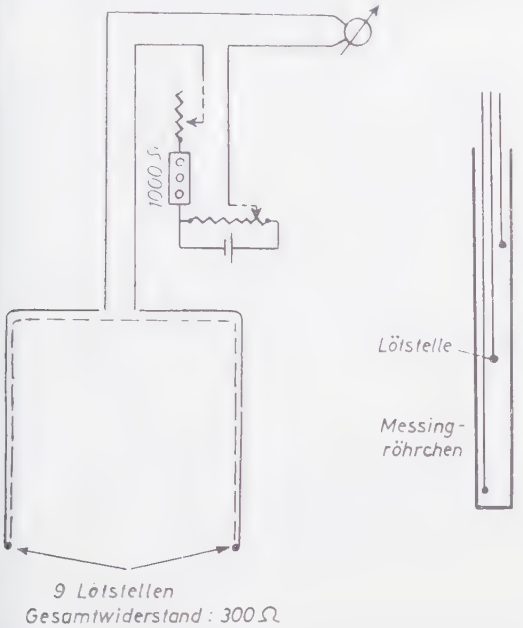



Abb. 8. Links: Schema der Thermoelementbatterie. Rechts: Anordnung der Lötstellen in einem Messingröhrchen

*c) Die zusätzlichen Teile der Apparatur*

Die beiden Kalorimeterblöcke, in einer Umgebung konstanter Temperatur gehalten, hängen an den Deckeln der großen, doppelwandigen, von heißem Wasser durchspülten Messingbüchsen, die ihrerseits, von Polsterwolle eingehüllt, in einer großen Holzkiste stehen (Abb. 9). Ein Brabender-Thermostat (Inhalt ca. 40 Liter), ebenfalls wärmeisoliert aufgestellt, pumpt die Thermostatenflüssigkeit durch die Apparatur. Auch die beiden Deckel werden dabei von der Flüssigkeit durchflossen. Nach einem Tage etwa ist das Temperaturgleichgewicht erreicht.

Als Thermostatenflüssigkeit wurde zuerst destilliertes Wasser verwandt. Wegen der großen Verdunstungsverluste wurde es jedoch durch Äthylenglykol ersetzt. – Die Zu- und Ableitungen bestehen aus passend gebogenen Glasrohren (1 cm ∅), die durch Butylkautschukschläuche verbunden sind. Diese erwiesen sich als äußerst beständig gegen den wochenlangen Angriff des heißen Glykols (etwa 100° C). – Die Abdichtung der Messingzylinder und -deckel bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Immer wieder kam es vor, daß Glykol durch die Löt- und sogar Schweißnähte trat und die Versuche unterbrochen werden mußten.

*d) Verlauf der kalorimetrischen Versuche*

Vor Beginn einer Versuchsreihe muß zunächst die Apparatur aufgeheizt werden. Eine Arbeitstemperatur

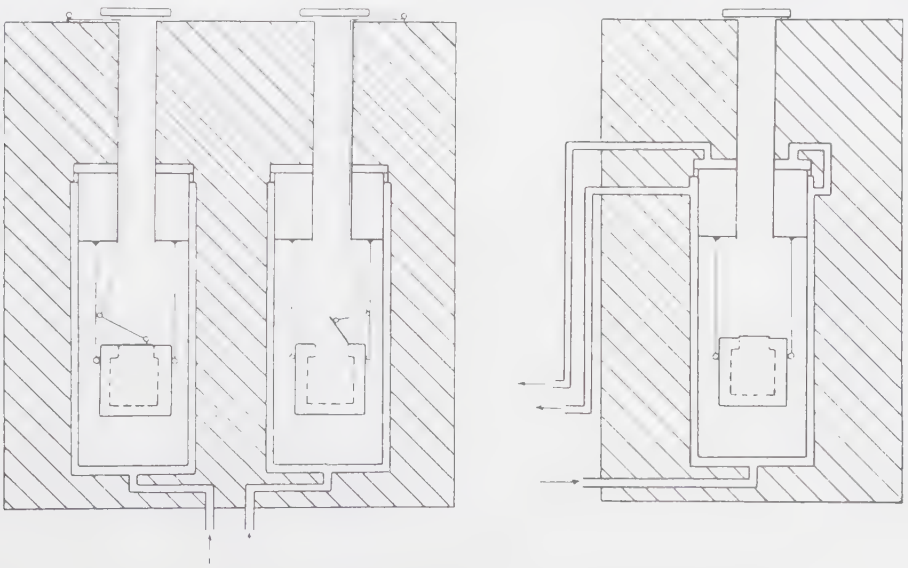


Abb. 9. Schematische Darstellung der gesamten Apparatur

von 90°–100° C wird in drei bis vier Stunden erreicht, doch muß sich nun erst noch thermisches Gleichgewicht in der ganzen Apparatur ausbilden. Es ist erreicht, wenn die Temperatur der beiden Aluminiumblöcke gleich der Temperatur des Glykols ist (angezeigt durch die Grobmessung) und der „Gang" der Galvanometer-Lichtmarke (Feinmessung) nur noch sehr gering ist, die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Blöcken sich also kaum ändert. Ein bis zwei Tage nach Inbetriebnahme erreicht man so einen Gang von etwa 1/100° C je Stunde.

Kurz vor Versuchsbeginn öffnet man die oberen Klappen der Holzkiste und mit einem Bindfadenzug die Messingdeckel der beiden Blöcke (Abb. 9). An zwei langen Glashaken läßt man nun gleichzeitig die gleichtemperierten und gleichschweren Probekörper in die Kalorimeterblöcke gleiten, was natürlich einige Übung erfordert, und schließt sofort wieder die Deckel und Holzklappen. Dieses Einbringen der beiden kalten Kautschukmassen verursacht wegen der unvermeidlichen Unsymmetrie der Aluminiumblöcke eine etwas verschiedene Abkühlung derselben, was sich in einem stärkeren Gang der Feinmeß-Lichtmarke äußert. Diese Störung des thermischen Gleichgewichtes hatte anfangs größte Schwierigkeiten bereitet, ließ sich aber schließlich auf ein erträgliches Maß zurückdrängen. Ein kleiner Kunstgriff soll hier besonders erwähnt werden: Die beiden Bodenplatten in den Kalorimeterblöcken und die unteren Aluminiumplättchen der beiden Kautschukstapel wurden mit einem hochviskosen Siliconöl („Bayer-Siliconöl 1000") eingestrichen. Die beiden Probekörper bekamen so eine bessere Bodenhaftung, wodurch der Wärmeaustausch mit den Blöcken besser und gleichmäßiger wurde (Siliconöl ist „unverträglich" mit Kautschuk, läßt diesen also bei eventueller Berührung nicht aufquellen).

Es wurde nun zunächst eine Reihe von acht ganz gleichen Blindversuchen durchgeführt, und zwar mit zwei Probekörpern, bestehend aus jeweils 50 g bereits ausvulkanisierten Kautschukscheiben, in Aluminiumfolien zwischen den Blechen unter dem Druck zweier Federn leicht zusammengepreßt. Die infolge der erwähnten und unvermeidlichen Unsymmetrie hierbei auftretenden Galvanometerausschläge der Feinmessung wurden in Abständen von fünf Minuten an der Skala abgelesen und notiert. In Abb. 10 sind die gemittelten Ergebnisse der Versuche graphisch dargestellt. Der Reaktionswärme $\pm$ 0 cal bei diesen Blindversuchen entspricht also nicht eine bei völliger Symmetrie zu erwartende, dem konstanten Ausschlag $\pm$ 0 des Lichtzeigers zugeordnete Waagerechte, sondern dieser eigentümliche Kurvenzug. Die Versuchstemperatur betrug 92° C wie bei den späteren Vulkanisationsversuchen.

Bei der eigentlichen Messung muß man auf einer Seite die ausvulkanisierten Scheiben durch solche ersetzen, die aus dem kalanderten Fell einer unvulkanisierten Mischung ausgestanzt wurden. Die Lichtmarke

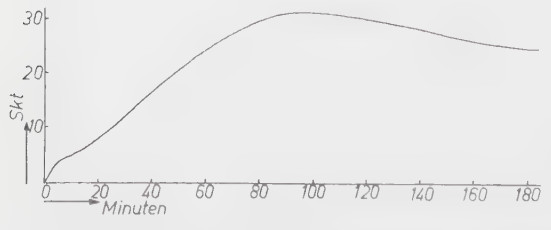



Abb. 10. Ergebnisse der acht Blindversuche. – Die ausgezogene Kurve gibt die jeweiligen Mittelwerte wieder. (1 Skt. = $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ °C)

der Feinmessung wird dann wegen der auftretenden Vulkanisationswärme nicht den Werten der Abb. 10 folgen. Jede sichtbare Abweichung von diesem Kurvenzuge läßt sich jedoch recht schnell durch die Meßheizung im Aluminiumblock, der die ausvulkanisierte Mischung enthält, kompensieren, da die beiden Mangandrahtwicklungen in gutem Wärmekontakt mit den Kalorimeterblöcken stehen. Durch geschickte Bedienung dieser in cal auswertbaren Kompensationsheizung ist der Gang des Lichtzeigers mithin dem Kurvenzuge der Abb. 10 möglichst genau anzupassen. Dadurch werden die mit der Einschleusung des Versuchsgutes verbundenen Störungen des thermischen Gleichgewichtes und Abweichungen von völliger Symmetrie der beiden Kalorimeterhälften praktisch unwirksam gemacht.

*e) Prüfung der Apparatur in Modellversuchen*

Um die Zuverlässigkeit des geschilderten Meßverfahrens zu prüfen, erschien es angebracht, zunächst einige bekannte, als Joulesche Wärme zugeführte Wärmemengen – im Betrage der bei der Vulkanisation zu erwartenden Effekte – zu bestimmen. Wie bei den Blindversuchen wurden zwei jeweils 50 g schwere Probekörper aus vulkanisiertem Kautschuk verwandt. Etwa zehn Minuten nach dem Einbringen der beiden Kautschukstapel wurde damit begonnen, in einem der beiden Kalorimeterblöcke mit Hilfe der Meßheizung eine bestimmte Wärmemenge zu entwickeln. Durch einige Vorversuche waren die Größenordnung der bei der Vulkanisation frei werdenden Wärmemengen wie auch die Versuchsdauer bekannt, so daß diese Modellversuche in den beiden wichtigsten Punkten den Verhältnissen bei den eigentlichen Vulkanisationsversuchen weitestgehend angepaßt waren. – Die Stärke des konstanten und ununterbrochen fließenden Stromes wie auch die Spannung wurden wieder mit Präzisionsinstrumenten gemessen, die Zeit (etwa $1^1/_2$ Stunden) mit einer gewöhnlichen Stoppuhr.

Kurz ($^1/_2$ bis 1 Minute) nach Einschalten dieser den kalorischen Effekt der Vulkanisation nachahmenden Heizung begann die Lichtmarke der Feinmessung von den Blindwerten (Abb. 10) abzuweichen. Durch kurzzeitiges Einschalten der Meßheizung im Zwillingsblock (und gleichzeitig der Additionsstoppuhr) wurde die Lichtmarke wieder auf den zur jeweiligen Zeit gehörigen Skalenwert gebracht. Dabei ist es natürlich nicht möglich, sie stets ganz genau den Blindwerten entsprechend auf der Galvanometerskala wandern zu lassen. Es ergaben sich immer kleine Abweichungen, die sich jedoch schon während des Versuches in der Weise recht gut kompensieren ließen, daß man z. B. einer positiven Abweichung bewußt eine negative folgen ließ.

Ein besserer Fehlerausgleich wird folgendermaßen erreicht: In Abständen von fünf Minuten notiert man die Werte, die von der Feinmeß-Lichtmarke angezeigt werden. Ein Skalenteil (= 1 cm) entspricht dabei einer Temperaturdifferenz von etwa $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ °C. – Wie man aus Abb. 11 ersehen kann, werden von den beiden Kurven kleine Flächenstücke eingeschlossen, deren Größe ein Maß für die jeweilige Abweichung bildet. Zwecks Korrektur kann man alle Flächenstücke (durch Ausschneiden und Wägen) vorzeichenmäßig summieren, was dann dem Integral $\int a \cdot dz$ entspricht ($a$ = Ausschlag in sec bzw. Joule, $z$ = Zeit). Bezieht man die so erhaltene Fläche auf die gesamte Versuchsdauer $z$ (180 min), so ergibt sich $a$ als positiver oder negativer Durchschnittswert der Temperaturabweichung von den Soll-Werten der Abb. 10, der sich auch direkt in Joule ausdrücken läßt. Durch Vorversuche war nämlich ermittelt worden, welcher Ausschlag des Lichtzeigers auf der Skala der Feinmessung zu einer geringen, aber bekannten Wärmemenge gehört, die von einer

ießheizung im zugehörigen Kalorimeterblock entickelt wird. Es ergab sich so ein Wert von 10,1 Joule ro Skalenteil.

Ein einfacheres rechnerisches Verfahren erwies sich ls praktisch gleichwertig: Man ermittelt für jeden einelnen Bogen der gestrichelten Kurve (Abb. 11) an der

Abb. 11. Graphische Darstellung einer Versuchsführung (für die ersten 35 Minuten von Vers.-Nr. 1)
——— Normkurve (aus den Blindversuchen)
– – Kurve für die Werte von Versuch Nr. 1

telle seines maximalen Abstandes von der Normkurve ie dort bestehende Temperaturabweichung und erhält o eine Folge von positiven und negativen Zahlen, deren lgebraische Summe gebildet wird. Wenn jedoch mehere Differenzwerte mit gleichem Vorzeichen aufeinnderfolgen, wird nur ein Mittelwert addiert. So erhält nan schließlich einen Korrekturfaktor, der sich wiederım direkt in Joule angeben läßt und den hier bestehenlen Ansprüchen an Meßgenauigkeit genügt, zumal die Korrektur nur etwa 1% der freiwerdenden Wärmenenge ausmacht, wie folgendes Zahlenbeispiel lehrt:

Vorgelegte Heizung (anstelle der später zu messenden Vulkanisationswärme): 0,036 A; 3,70 V; 5400 sec, entprechend $W_x = 720$ Joule.

Diese „Reaktionsenergie" wurde durch intermittieende Kompensationsheizung auch dem rechten Zwillingsblock im Betrage von $W_{komp}$ Joule zugeführt. Für las vorliegende Beispiel gelten die Meßwerte 0,06 A für lie Stromstärke, 6,16 Volt für die Spannung und 1895 ek für die Summe der Heizzeiten. Unter Berücksichtiung der – wie beschrieben – ermittelten Korrektur von + 7 Joule folgt hieraus für $W_{komp}$ der Wert:

$$W_{komp} = 6 \cdot 6{,}16 \cdot 1{,}895 \cdot 10^1 + 7 = 708 \text{ Joule}.$$

Die Differenz $W_{komp} - W_x = -12$ Joule ergibt für lie Bestimmung von $W_x$, der als unbekannt vorausesetzten Reaktionswärme, einen Fehler von — 1,7%, ler von dem Maß der physikalisch-chemischen Unbetimmtheit eines der Vulkanisation unterworfenen Stoffsystems entschieden übertroffen wird.

Man muß bedenken, daß die durch das Einschleusen les kalten Reaktionsgutes bedingten Störungen außerordentlich groß sind, und daß deren Einfluß auf die Temperatur der anfänglich im thermischen Gleichgevicht befindlichen Zwillingsblöcke im Verhältnis zu der zu nessenden Reaktionswärme gewaltig ist. Entzieht doch ler Kautschukscheibenstapel bei seiner Aufheizung um und 70° C dem ihn aufnehmenden Al-Block eine Wärmenenge, die den hier gesuchten Meßwert $W_x = 720$ Joule = rd. 170 cal um das Zehnfache überschreitet! – In allen Fällen, in denen, wie so häufig bei kalorimetrischen Untersuchungen, derartige Einschleusungen entfallen, steigt angesichts des verschwindend geringen Temperaturganges im thermischen Gleichgewicht die Präzision der Messungen bedeutend, und man kann sie insbesondere erhöhen, indem man die zugeführte elektrische Energie $W_{komp}$ mit Westonelement und Normalwiderstand exakt bestimmt. Das Verfahren gestattet also, über die Ansprüche der vorliegenden Aufgabe hinaus, in solchen Fällen sehr langsam und bei Temperaturen in der Nachbarschaft von 100° C ablaufende Vorgänge mit großer Genauigkeit kalorimetrisch zu untersuchen, auch wenn dabei nur kleine Wärmemengen ausgetauscht werden.

Selbst in der vorliegenden Untersuchungsreihe, die durch die mit den Einschleusungen verbundenen besonderen Schwierigkeiten ausgezeichnet ist, gelang es, bei derart langsam und bei höherer Temperatur erfolgenden Wärmeaustauschen noch eine Wärmemenge von 30 cal mit einem Fehler von etwa 5% zu bestimmen, wie die folgende Tabelle 2 lehrt, in der die Ergebnisse der Modellmessungen mit „Reaktionswärmen" von 120 bis 720 Joule (∼ 30 bis 170 cal) zusammengefaßt sind. In jenem Extremfalle ist die Abkühlung des Blocks durch das eingeschleuste Versuchsgut sogar ∼ 60mal größer als seine Erwärmung durch die Reaktionsenergie!

Im einzelnen ist zu den in Tabelle 2 zusammengefaßten und die Zuverlässigkeit des angewandten Meßverfahrens erweisenden 13 Versuchen folgendes zu bemerken:

Die vorgelegten Heizenergien $W_x$ der Versuche Nr. 1 bis 7 entsprechen den Vulkanisationswärmen der schwefelreicheren Mischungen. Dagegen liegen die vorgegebenen Wärmemengen der weiteren Versuche im Bereich der Vulkanisationswärmen, die bei Proben mit mittleren und niedrigen Schwefelgehalten gefunden werden (vgl. die Ergebnisse der Vulkanisationsversuche im nächsten Abschnitt). – In der zweiten Spalte ist angegeben, auf welcher Seite die vorgelegte Wärmemenge $W_x$ erzeugt wurde. – Die ersten sieben Versuche lassen erkennen, daß der Seitenvertausch keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse hat. Dabei wurde bei den eigentlichen Vulkanisationsversuchen die unvulkanisierte Probe immer auf der linken Seite eingebracht. – Stets wurde streng darauf geachtet, daß bei Versuchsbeginn die Bedingungen des thermischen Gleichgewichts herrschten, was mit der Grob- und Feinmessung kon-

Tabelle 2
Modellversuche
zur Bestimmung der Vulkanisationswärme

| Nr. | links oder rechts | Vorgelegte Wärmemenge (Joule) $W_x$ | Gemessene Wärme (Joule) $W_{komp}$ | Differenz (Joule) $W_{komp} - W_x$ | Fehler % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | L | 720 | 708 | — 12 | — 1,7 |
| 2 | L | 614 | 628 | + 14 | + 2,3 |
| 3 | L | 694 | 681 | — 13 | — 1,8 |
| 4 | R | 700 | 682 | — 18 | — 2,6 |
| 5 | R | 682 | 675 | — 7 | — 1,0 |
| 6 | R | 672 | 691 | + 19 | + 2,8 |
| 7 | R | 688 | 699 | + 11 | + 1,6 |
| 8 | L | 406 | 304 | — 12 | — 3,0 |
| 9 | L | 411 | 401 | — 10 | — 2,4 |
| 10 | L | 398 | 408 | + 10 | + 2,5 |
| 11 | L | 121 | 125 | + 4 | + 3,6 |
| 12 | L | 125 | 120 | — 5 | — 4,0 |
| 13 | L | 120 | 115 | — 5 | — 4,5 |

trolliert werden konnte. Falls noch eine Temperaturdifferenz zwischen den Kalorimeterblöcken oder zwischen diesen und den Messingzylindern bestand, wurden diese störenden Differenzen mit einer oder beiden Meßheizungen ausgeglichen. – Man muß mit einem Fehler bis zu etwa 5% rechnen. Diese erreichbare Genauigkeit der Versuchsmethode ist jedoch für die Untersuchungen am Kautschuk völlig ausreichend.

## VI. Kalorimetrische Bestimmungen von Vulkanisationswärmen an Naturkautschuk und Messungsergebnisse

Wie schon erwähnt, sollten Mischungen mit Zusatz eines Ultrabeschleunigers und auch mit praktisch üblichen Schwefelgehalten von etwa 1–5% untersucht werden. Dabei war es erforderlich, den im Vulkanisat chemisch gebundenen Schwefel analytisch zu bestimmen, um die ermittelten Reaktionswärmen exakt auf einen von allen theoretischen Annahmen unabhängigen Maßstab, den Gehalt des Vulkanisates an gebundenem Schwefel, beziehen zu können. Die hier angewandten Analysenmethoden sollen erst am Schluß der Arbeit beschrieben werden. Da nun Mischungen mit Ultrabeschleunigern schon bei Zimmertemperatur langsam zu vulkanisieren beginnen, sofern sie Schwefel

Tabelle 3
Zusammensetzung der Teilmischungen

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Smoked sheet | 800 g | 800 g | 1600 g |
| ZnO aktiv | 32 | 32 | 64 |
| Schwefel | 100 | 25 | — |
| P extra N | — | — | 96 |
| Hexin | — | — | 48 |
| Markapto | — | — | 16 |

enthalten, wurde gemäß Tabelle 3 ein Vorrat an schwefel- und beschleunigerhaltigem Kautschuk getrennt hergestellt.

Unmittelbar vor jedem Versuch wird nun die zu vulkanisierende Mischung aus gleichen Gewichtsmengen der schwefel- und der beschleunigerhaltigen Teilmischungen zusammengewalzt. Die abgewogenen Stücke werden dazu einzeln auf der enggestellten Mischwalze weichgemacht. Die wieder abgekühlten dünnen und aufeinandergelegten Felle walzt man nun homogenisierend auf dem gleichfalls enggestellten, kalten Kalander zusammen und pudert das zum Schluß erhaltene, nunmehr schwefel- und beschleunigerhaltige Fell mit Talkum ein. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln läßt es sich natürlich nicht ganz vermeiden, daß durch die Erwärmung beim Mischen auf dem Kalander eine geringe Anvulkanisation des Kautschuks mit etwa 0,3% Schwefel erfolgt, denn es muß andererseits ja auch für eine möglichst homogene Verteilung des Schwefels und der anderen Mischungsbestandteile in der Mischung gesorgt werden. – Aus diesem Fell werden die Scheiben ausgestanzt, in die Folien eingehüllt und mit gutem metallischem Kontakt zu einem kleinen Stapel zusammengepackt. Ein Probekörper gleichen Gewichtes (50 g) wird aus schon ausvulkanisierten Scheiben zusammengefügt.

Die Versuchsführung ist analog der bei der Prüfung der Apparatur. Die während der ganzen Versuchsdauer konstante Heizstromstärke wird jeweils so gewählt, daß nicht allzuoft geschaltet werden muß. – Wenn die Lichtmarke der Feinmessung wieder allein den Werten der Abb. 10 folgt, man also die Kompensationsheizung nicht mehr zu betätigen braucht, ist der Versuch beendet. Das ist nach etwa zweieinhalb Stunden der Fall.

Vor und nach dem Versuch werden jeweils zwei Proben der Kautschukmischung extrahiert. Die Differenz der Gehalte an freiem Schwefel ergibt dann sofort die während der Vulkanisation gebundene Schwefelmenge.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Bei den Versuchen 11 und 12 wurden 25 g unvulkanisierten und 25 g ausvulkanisierten Kautschuks zu dem Probekörper zusammengepackt (statt 50 g der rohen Mischung).

Abb. 12 gibt die erhaltenen Wärmetönungen in kcal je Grammatom gebundenen Schwe-

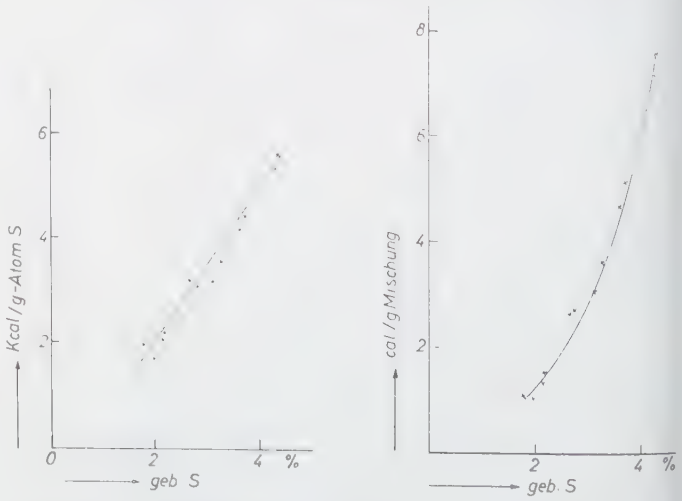



Abb. 12 und 13. Ergebnisse der Vulkanisationsversuche: Reaktionswärme bei Mischungen verschiedener Schwefelgehalte

gels wieder, Abb. 13 in cal je Gramm Kautschukmischung. Zwischen 1,99% und 4,35% gebundenen Schwefels steigt die Reaktionswärme je g gebundenen Schwefels von 1,7 auf 6,8 kcal (von $7{,}12 \cdot 10^3$ Joule auf $23{,}3 \cdot 10^3$ Joule), wie Tabelle 4 lehrt.

Tabelle 4
Kalorimetrisch bestimmte Vulkanisationswärmen je Gramm-Atom Schwefel

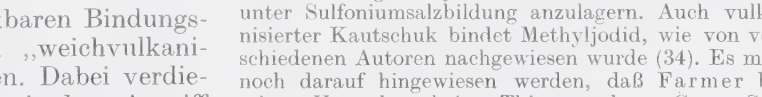
| Nr. | Stromst. mA | Spannung Volt | $W_{komp}$ Joule | geb. Schwefel % | Joule/g-Atom Schwefel |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,6 | 4,72 | 314 | 2,18 | $9{,}23 \cdot 10^3$ |
| 2 | 4,6 | 4,72 | 221 | 1,99 | $7{,}12 \cdot 10^3$ |
| 3 | 4,6 | 4,72 | 291 | 2,16 | $8{,}65 \cdot 10^3$ |
| 4 | 4,6 | 4,72 | 230 | 1,79 | $8{,}24 \cdot 10^3$ |
| 5 | 4,6 | 4,72 | 568 | 2,82 | $12{,}9 \cdot 10^3$ |
| 6 | 4,6 | 4,72 | 554 | 2,65 | $13{,}4 \cdot 10^3$ |
| 7 | 6,0 | 6,16 | 1072 | 3,73 | $18{,}4 \cdot 10^3$ |
| 8 | 6,0 | 6,16 | 982 | 3,62 | $17{,}4 \cdot 10^3$ |
| 9 | 6,0 | 6,16 | 756 | 3,29 | $14{,}7 \cdot 10^3$ |
| 10 | 6,0 | 6,16 | 639 | 3,12 | $13{,}1 \cdot 10^3$ |
| 11 | 6,0 | 6,16 | 745 | 4,30 | $22{,}2 \cdot 10^3$ |
| 12 | 6,0 | 6,16 | 789 | 4,35 | $23{,}3 \cdot 10^3$ |

Eine Vergleichsmöglichkeit mit den Werten von Pherson und Bekkedahl (Abb. 5) besteht nur für die Versuche 11 und 12. Es zeigt sich, daß die von diesen beiden Autoren gefundenen Reaktionswärmen etwa doppelt so groß sind. Das besagt nicht viel; denn die früheren Versuche wurden ja bei höheren Temperaturen, insbesondere auch oberhalb der Umwandlungs- und Schmelztemperatur des Schwefels, und mit beschleunigerfreien Mischungen durchgeführt, was neben abweichenden physikalischen Vorgängen auch einen anderen Bindungszustand des Schwefels im Vulkanisat und damit eine andere Vulkanisationswärme im Gefolge haben muß.

Hier soll jedoch vor allem die besonders aus Abb. 12 ersichtliche Abhängigkeit der Reaktionswärme je Grammatom Schwefel vom Gehalt des Vulkanisates an gebundenem Schwefel interessieren. Um über diese Abhängigkeit nähere Aussagen machen zu können, müssen noch einige Arbeiten zitiert werden, die sich mit dem denkbaren Bindungszustand des Schwefels im „weichvulkanisierten" Kautschuk befassen. Dabei verdienen die Arbeiten, die sich mit dem Angriff des Schwefels auf chemisch vergleichbare, aber niedermolekulare Modellsubstanzen befassen, besondere Beachtung.

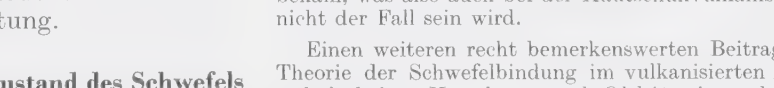
## VII. Möglicher Bindungszustand des Schwefels im Kautschuk

K. H. Meyer und Hohenemser (31) ließen Cyclohexen bei 140–150°C mit Schwefel reagieren und erhielten ein Gemisch von Merkaptanen und Sulfiden (letztere als Hauptprodukt):



Ein Zusatz von Vulkanisationsbeschleunigern erleichterte die Reaktion.

Ausgedehntere Untersuchungen führten Farmer und Shipley (32) durch. Sie wandten sich vor allem der Untersuchung von einem Diolefin mit dem Kohlenstoffskelett der Polyisoprenketten im Kautschuk zu. Beim längeren Erwärmen von Dihydromyrcen ($C_{10}H_{18}$)



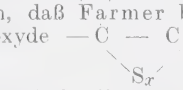
erhielten sie ein Reaktionsgemisch, aus dem sie durch Molekulardestillation ein zyklisches Monosulfid $C_{10}H_{18}S$ (mit etwa 50%iger Ausbeute) und eine Mischung von dimeren (Poly-)Sulfiden R—$S_x$—R′ erhielten, wobei R und R′ Dihydromyrcenreste mit teilweise etwas größerem oder kleinerem C/H-Verhältnis sind. Eine Bestimmung der Doppelbindungen konnte nicht durchgeführt werden wegen des Additionsvermögens von Brom an den Thioätherschwefel einerseits und der Vergiftung des Katalysators bei der katalytischen Hydrierung durch den Schwefel andererseits.

– Ähnliche Ergebnisse erhielt Bloomfield (33) beim Erhitzen von Squalen ($C_{30}H_{50}$):

mit Schwefel.

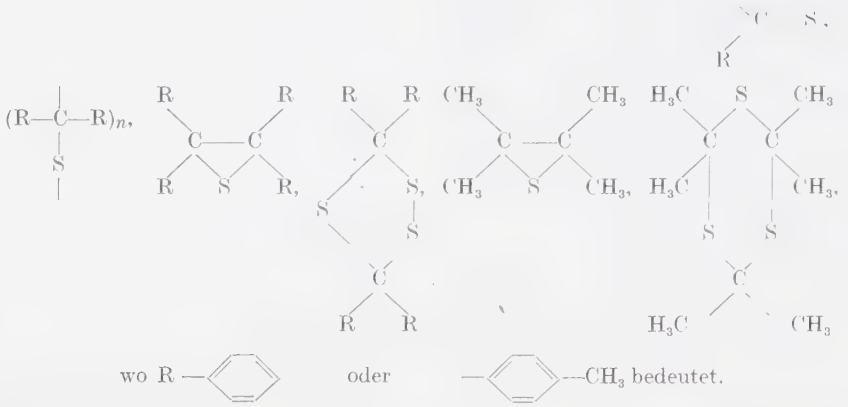
Bei Diolefinen vermag also der Schwefel in zweierlei Weise zu reagieren: 1. Intramolekular unter Bildung zyklischer (Poly-)Sulfide (5- und 6-Ringbildung!) und 2. intermolekular, indem zwischen zwei der ursprünglichen Diolefinmolekeln eine (Poly-)Sulfidbrücke gebildet wird.

Es ließ sich nicht sicher entscheiden, ob der Schwefel direkt an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome addiert wird oder die α-Methylengruppe angreift. Überträgt man diese Ergebnisse auf die Reaktion der Kautschukpolyisoprenketten mit dem Schwefel, so darf man wohl auch hier eine inter- und intramolekulare Bindung des Schwefels unterscheiden. Dabei sollte in der Hauptsache nur der „Brückenschwefel" die durch die Vulkanisation hervorgerufenen Änderungen in den physikalischen Eigenschaften bewirken.

Eine weitere Stütze für das Vorhandensein von thioätherartig gebundenem Schwefel im Vulkanisat ist die Reaktionsfähigkeit des letzteren mit Methyljodid. Dieses vermag sich ja an den Schwefel in Thioäthern unter Sulfoniumsalzbildung anzulagern. Auch vulkanisierter Kautschuk bindet Methyljodid, wie von verschiedenen Autoren nachgewiesen wurde (34). Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß Farmer bei seinen Versuchen keine Thioepoxyde  bekam, was also auch bei der Kautschukvulkanisation nicht der Fall sein wird.

Einen weiteren recht bemerkenswerten Beitrag zur Theorie der Schwefelbindung im vulkanisierten Kautschuk haben Kambara und Ohkita in mehreren Arbeiten gegeben (35). Sie oxydierten folgende niedermolekularen Schwefelverbindungen mit einer Mischung von 35%igem Wasserstoffperoxyd und Eisessig:

R—S—R, R—SH, R—S—S—R, R—$S_n$—R ($n = 3$ oder 4), R



wo R —  oder  —$CH_3$ bedeutet.

Nur beim Thiobenzophenon und bei Polysulfiden mit drei oder vier Schwefelatomen wurden durch Oxydation Sulfationen gebildet. Beim Übertragen dieser Oxydationsreaktion auf ein Kautschuk/Schwefelvulkanisat (azetonextrahiert!) wurde ein Teil des gebundenen Schwefels auch wieder bis zum Sulfat oxydiert. – Polysulfidschwefel im Vulkanisat scheidet ihrer Meinung nach aus, da in früheren Arbeiten ein Verlust von einer Doppelbindung pro gebundenes Schwefelatom nachgewiesen wurde. Wie aber schon mehrfach angedeutet worden ist, sind die auf Halogenadsorption beruhenden Bestimmungsmethoden der Doppelbindungen im Kautschuk unzulässig, da auch Thioätherschwefel Halogene anzulagern vermag. Der von den beiden Autoren aus ihren Versuchsergebnissen gezogene Schluß, der „Sulfatschwefel" könne nur von Thioketongruppen im Vulkanisat stammen, dürfte daher wohl auch nicht eindeutig sein.

Weiter fanden Kambara und Ohkita, daß Hydrazinhydrat mit Thiobenzophenon zunächst das Hydrazon, dann das Ketoazin bildet:

$$R_2—C = S + H_2N—NH_2 \rightarrow R_2—C = N—NH_2$$
$$+ S = C—R_2 \rightarrow R_2—C = N—N = C—R_2.$$

Da die Ketoazinbildung bei aliphatischen Ketonen leichter vonstatten geht, dürfte diese Reaktion auch bei aliphatischen Thioketonen begünstigt sein. – Polysulfide verlieren bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat einen Teil ihres Schwefels.

Beim Übertragen dieser Hydrazineinwirkung auf Kautschukvulkanisate konnte eine bemerkenswerte Erhöhung gewisser physikalischer Eigenschaftswerte festgestellt werden, wie sie von der Theorie der Kautschukelastizität bei einer Vergrößerung der Anzahl der Brückenbindungen gefordert wird. Die genannten Autoren teilten folgende chemischen und physikalischen Befunde mit:

Tabelle 5

Wirkung von Hydrazin auf vulkanisierten Kautschuk

a) Chemische Befunde

| Teile Schwefel auf 100 Teile Kautschuk | Gesamter gebundener Schwefel (%) | Gebundener Schwefel, überführbar in $SO_4''$ (%) |
|---|---|---|
| 3 | 0,94 | 0,37 |
| 6 | 1,63 | 0,58 |
| 9 | 2,59 | 1,02 |
| 12 | 3,47 | 1,30 |
| 15 | 4,01 | 1,55 |

b) Physikalische Befunde

| Teile Schwefel auf 100 Teile Kautschuk | Vor Behandlung mit $N_2O_4$: Modul[1]) (g/mm²) | Reißfestigkeit (kg/cm²) | Bruchdehnung (%) | Nach Behandlung mit $N_2O_4$: Modul[1]) (g/mm²) | Reißfestigkeit (kg/cm²) | Bruchdehnung (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 9,7 | 8 | — | — | 35 | — |
| 6 | 24,9 | 15 | 600 | 52,7 | 58 | 850 |
| 9 | 45,2 | 33 | 700 | 148,9 | 89 | 950 |
| 12 | 74,8 | 30 | — | 203,4 | 72 | — |
| 15 | 87,6 | 27 | — | 152,8 | 53 | — |

Aus den Werten der Tabelle wurde von Kambara und Ohkita auf die Bildung von Ketoazinbrücken und weiter auf die Anwesenheit von Thioketongruppen im Vulkanisat geschlossen.

Auch die statistische Theorie der Kautschukelastizität vermag gewisse Aussagen zu machen über die durch die Vulkanisation erfolgten Zustandsänderungen. Geoffrey Gee (36) untersuchte in reinem Petroleum gequollene Streifen aus vulkanisiertem Kautschuk auf ihr Zug-Dehnungsverhalten. – Durch die Quellung wird der störende Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte der Kautschukmakromoleküle zurückgedrängt, wodurch sich das System mehr dem „ideal-kautschukelastischen" Zustand nähert. Außerdem wurden nur kleine Dehnungen berücksichtigt, bei denen die Abweichungen vom idealen Verhalten noch zu vernachlässigen sind. – Durch Einsetzen der bei verschiedenen Vulkanisaten experimentell erhaltenen Werte in eine von Flory aufgestellte Gleichung wurden jeweils die mittleren „Molekulargewichte" $M_c$ der Abschnitte zwischen zwei Brückenbindungen erhalten. Die der Arbeit von Gee entnommene Abb. 14 gibt eine graphische Darstellung der Beziehungen zwischen der Anzahl der Brückenbindungen ($10^4/M_c$) und dem Gehalt an gebundenem Schwefel wieder. Man darf keine exakte Gültigkeit der einzelnen Zahlenwerte erwarten. Hier interessiert auch nur der Habitus der drei dargestellten Kurven.

Man sieht, daß sowohl bei einfachen Kautschuk-Schwefelmischungen (Kurve 1) wie auch bei beschleunigten Mischungen (Kurve 2) für eine gebildete Brükkenbindung mehrere Schwefelatome benötigt werden, wobei durchaus die Möglichkeit offenbleibt, daß der Schwefel zum Teil auch intramolekular gebunden wird.

[1]) Modul bei 200% Dehnung.

Bei beschleunigerhaltigen Mischungen wird entweder mehr Schwefel inter- als intramolekular gebunden als bei Mischungen ohne Beschleuniger, oder (und!) die einzelnen Polysulfidbrücken enthalten im Durchschnitt weniger Schwefelatome.

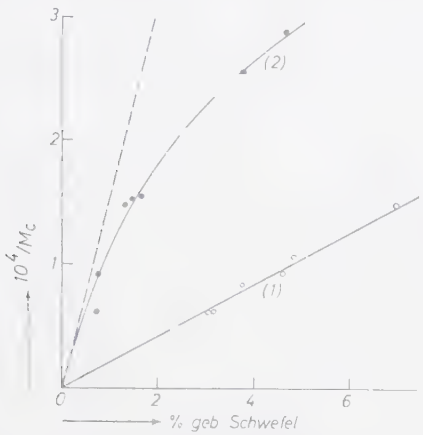



Abb. 14. Vernetzungsgrad in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt: (1) Mischungen ohne Beschleuniger. (2) Mischungen mit Beschleunigern
– – – – Berechnet für Monosulfid-Brückenbindungen

Weiterhin ist das Verhältnis von „Brückenschwefel" zu andersartig gebundenem Schwefel bei einfachen Kautschuk-Schwefelmischungen konstant, wogegen bei beschleunigerhaltigen Mischungen mit steigendem Gehalt an gebundenem Schwefel entweder die Anzahl der Schwefelatome pro „Brücke" zunimmt oder (und!) mehr Schwefel für die intramolekulare (Zyklisierungs-) Reaktion verbraucht wird.

Diese Deutungsmöglichkeiten kommen in Frage, wenn man die Ergebnisse der Arbeiten von Farmer und Kambara zugrunde legt, allerdings unter der noch unbewiesenen Annahme, daß die Vulkanisation mit Beschleunigern zu prinzipiell ähnlichen Schwefelbindungen führt wie die ohne Vulkanisationsbeschleuniger. (Eine gekrümmte Kurve wie in Abb. 14 wurde bei Verwendung der verschiedensten Beschleuniger erhalten. Nur die Ergebnisse bei Mischungen mit Tetramethylthiuramdisulfid fielen ganz aus der Reihe, da hier C—C-Brücken gebildet werden und kaum Schwefel gebunden wird.)

## VIII. Diskussion der Versuchsergebnisse

Es soll schließlich versucht werden, die hier bestimmten Vulkanisationswärmen zu deuten, wobei es weniger auf eine Entscheidung für die eine oder die andere Theorie ankommt als auf die Herausstellung wichtiger Gesichtspunkte, die sich hierfür anbieten, jedoch noch der Erhebung mannigfaltiger experimenteller Befunde bedürfen, wenn man sich nicht mit voreiligen Schlüssen begnügen will. Das Ansteigen der Kurve in Abb. 12 kann keinesfalls mit dem Einfluß der (endothermen!) Lösungswärme des erst während der Vulkanisation in Lösung gehenden Schwefels erklärt werden; denn diese möglichen Effekte sind zu klein und müßten sich auch eher in einem leichten Abfallen der Kurve bemerkbar machen, da in den unvulkanisierten, schwefelreicheren Mischungen relativ mehr Schwefel ungelöst sein wird (die Lösungs-Wärme beträgt 640 cal, die Vulkanisations-Wärme 2 bis $6 \cdot 10^3$ cal pro Grammatom Schwefel). Bleiben also die Einflüsse zu besprechen, die der verschiedene Bindungszustand des Schwefels im Vulkanisat auf die Größe der Vulkanisationswärmetönung auszuüben vermag.

Für die mittlere Energie einer S-S-Bindung im $S_8$-Ring werden Werte von (54 bzw.) 64 kcal angegeben; das entspricht $^1/_8$ der Dissoziationswärme der Reaktion

$$S_{x+y} \rightarrow S_x + S_y .$$

Für die Energie einer C-S-Bindung findet man bei Pauling (38) 54,5 kcal (bzw. 109 kcal für die Bildung zweier Bindungen im Thioäther R-S-R). – Wenn man nun für die Reaktion:

$$2\,R + S_n \rightarrow R—S_n—R$$

in erster Näherung nur diese Werte in Rechnung setzt, so erkennt man aus Tabelle 6, daß bei Polysulfidbindungen sicher weniger Wärme pro Grammatom Schwefel entsteht.

Tabelle 6
Thermochemische Daten der Polysulfidbindungen

| Anzahl der S-Atome $n$ | Spaltungsenergie pro g-Atom Schwefel kcal | C-S-Bindungsenergie pro g-Atom Schwefel kcal | Summe „H" kcal |
|---|---|---|---|
| 1 | + 64 | — 109 | — 45 |
| 2 | + 32 | — 54,5 | — 22,5 |
| 4 | + 16 | — 27,3 | — 11,3 |

Man wird also zur Deutung der von Gee gefundenen Abnahme der relativen Anzahl der Brückenbindungen mit steigendem Gehalt an gebundenem Schwefel nicht annehmen können, daß bei höheren Schwefelgehalten mehr Schwefel als Polysulfid gebunden wird, da ja bei höheren Schwefelgehalten die relativ höheren Wärmetönungen gefunden wurden.

Die Energie einer C=S-Doppelbindung wird sicher in der Größenordnung von 100 kcal liegen. (In der Literatur konnten keine Angaben gefunden werden.) Bei der Bildung von Thioketongruppen liegen also ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Thioätherbildung. Die Ausbildung von Thiolgruppen schließlich wird von einer etwas größeren Wärmetönung begleitet sein als die von

Thioätherbindungen, wie man aus folgender Gegenüberstellung ableiten kann:

Bildungswärmen zweier Isomerenpaare in kcal/Mol:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Äthanol$_g$ | — 56,24 | Dimethyläther$_g$ | —44,3 |
| Äthanthiol$_{fl}$ | — 16 | Dimethylsulfid$_{fl}$ | —13,6 |
| (Alkohole) | | (Äther) | |

Da man nun nach den Ergebnissen von Kambara und Ohkita auch mit Thioketongruppen in Vulkanisaten rechnen muß, könnte man annehmen, daß die vergleichsweise größeren Wärmetönungen bei den höheren Schwefelgehalten durch den Einfluß dieser Gruppen zustande kommen; denn die Bildung von inter- und intramolekularen (Poly-)Sulfiden wird sich in der Wärmetönung kaum unterscheiden, sofern die Anzahl der Schwefelatome in der Sulfidbrücke gleich ist.

### IX. Versuche zur Heißvulkanisation von Butylkautschukmischungen

Um bei der Vulkanisation intramolekulare Ringbildung durch (Poly-)Sulfidbrücken auszuschließen, sollten die gleichen kalorimetrischen Versuche mit Butylkautschukmischungen gemacht werden. Wie Rehner (40) durch Ozonabbau fand, sind hier die Isoprengruppen längs der Makromolekülketten statistisch verteilt. Es kommen also keine größeren Anhäufungen vor, wodurch auch die Bildung von Schwefelbrücken zwischen benachbarten Isopreneinheiten einer Hauptvalenzkette ausgeschlossen ist. Um unter vergleichbaren Bedingungen arbeiten zu können, wurden dieselben Beschleuniger in den gleichen Konzentrationen wie bei den Naturkautschukmischungen verwandt. Die Versuchsmischungen wurden wieder in der schon beschriebenen Weise aus einem schwefel- und einem beschleunigerhaltigen Teil zusammengewalzt. Es wurde eine Butylkautschuksorte mit 3% Isopren verwandt. Über die analytische Bestimmung des freien Schwefels in den Butylkautschukmischungen wird im nächsten Abschnitt noch berichtet werden.

Es zeigte sich nun, daß bei einer 5% Schwefel enthaltenden Mischung und einer Vulkanisationstemperatur von 92 °C nach 2½stündiger Versuchsdauer nur 1,2% Schwefel gebunden wurde. (Die gemessene Vulkanisationswärme betrug bei zwei Versuchen im Mittel $6{,}14 \cdot 10^3$ Joule je Grammatom gebundenen Schwefels, lag also etwa im Bereich der für Naturkautschukmischungen gefundenen Werte.) Die geplante Versuchsreihe konnte daher nicht durchgeführt werden. – Um über das Schwefelbindungsvermögen von Butylkautschuk Auskunft zu erhalten, wurden noch einige orientierende Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt, und zwar mit einer 10% Schwefel und Beschleuniger enthaltenden Mischung:

Etwa ein Gramm der rohen Mischung wurde in einem Glasrohr (1 cm ⌀) innerhalb eines Trockenschrankes auf Temperaturen bis etwa 200 °C erwärmt. An einem Thermometer ließ sich die Temperatur im Glasrohr ablesen, durch das gleichzeitig ein Stickstoffstrom geleitet werden konnte. Der Stickstoff durchperlte dann (außerhalb des Trokkenschrankes) noch zwei Waschflaschen mit einer essigsauren, azetatgepufferten Cadmiumchloridlösung zur Adsorption von entstandenem Schwefelwasserstoff. Durch Jodtitration des gebildeten Cadmiumsulfidniederschlages ließ sich leicht die in Form von Schwefelwasserstoff entwichene Schwefelmenge bestimmen. Alle Schlauchverbindungen im Innern des Trockenschrankes bestanden aus Silikonkautschuk. Folgende Beobachtungen wurden dabei gemacht:

1. Bei dreistündigem Erwärmen auf etwa 150 °C wurden nur ~ 5% Schwefel (also 50% des Gesamtschwefels) gebunden.

2. Schwefelwasserstoffentwicklung erfolgte erst bei Temperaturen von 170–200 °C in nennenswertem Ausmaß; bei 150 °C zeigte sich nur eine Spur von Cadmiumsulfid. Nach 4–5stündigem Erhitzen auf 190–200 °C wurden etwa 0,5% Schwefel (bei einer 10%igen Mischung) als Schwefelwasserstoff abgespalten.

3. Eine Mischung von reinem Polyisobutylen und Schwefel – hergestellt durch Lösen von Polyisobutylen in Benzol, Vermischen der Lösung mit feinem Schwefelpulver und anschließendes Eindunsten in einer Petrischale – gibt beim Erhitzen auf Temperaturen von ca. 200 °C keinen Schwefelwasserstoff ab.

Schwefel wird also viel schwerer gebunden als bei Naturkautschukmischungen. Dabei zeigt eine einfache stöchiometrische Überschlagsrechnung, daß bei einem 3% Isopren enthaltenden Butylkautschuk, der bei der Vulkanisation 5% Schwefel bindet, jede Kohlenstoffdoppelbindung (bzw. aktivierte $\alpha$-Methylengruppe!) im Mittel mit drei Schwefelatomen reagiert. Wenn sich nicht alle Doppelbindungen an der Umsetzung beteiligen würden, kämen im Durchschnitt noch mehr Schwefelatome auf eine dieser

reaktionsfähigen Stellen. – Weiterhin ergibt sich, daß die Schwefelwasserstoffentwicklung offenbar an das Vorhandensein von Doppelbindungen geknüpft ist. Eine der Vesterbergschen Dehydrierung mit Schwefel (41) analoge Reaktion erfolgt nicht.

## X. Analytische Bestimmung des Schwefels in Kautschukmischungen

*a) Naturkautschukmischungen*

Wie schon erwähnt, wurde die während der Vulkanisation gebundene Schwefelmenge durch zwei Analysen des Gehaltes der Mischungen an freiem Schwefel bestimmt, eine vor und eine nach dem kalorimetrischen Versuch. Hierfür stehen zwei verschiedene Verfahren zur Verfügung: 1. Extraktion des ungebundenen Schwefels mit Azeton und Oxydation des Extraktes mit Brom/Salpetersäure (42).

2. Vorschrift von Oldham und Baker (43).

Diese Autoren behandeln die dünn ausgewalzte Kautschukprobe zwei Stunden lang mit siedender Natriumsulfitlösung, wobei der freie Schwefel mit dem Sulfit zum Thiosulfat reagiert. Der Überschuß an Sulfit wird dann durch Formaldehyd gebunden und das gebildete Thiosulfat mit eingestellter Jodlösung titriert.

Die Oxydation des Extraktes nach 1. ist langwierig, andererseits muß bei der Anwendung des zweiten Verfahrens auf Mischungen mit Ultrabeschleunigern selbstverständlich mit einer Vulkanisation der dabei auf 100 °C erwärmten Mischung gerechnet werden. Daher wurden beide Verfahren miteinander gekoppelt: Die Kautschukprobe wird extrahiert und nach Abdampfen des Azetons der schwefelhaltige Rückstand mit Sulfitlösung gekocht. Es stellte sich jedoch heraus, daß sogar bei der Extraktion im genormten Extraktionskolben durch den warmen Azetondampf schon eine geringe Vulkanisation der rohen Mischung eintritt. Da auch in der Extraktionshülle eines Soxhlets die Temperatur auf 50–55 °C steigt, wurde eine Extraktionsapparatur entworfen, bei der eine Erwärmung der Probe durch Umgebung mit einem Kühlwassermantel ausgeschlossen ist (Abb. 15).

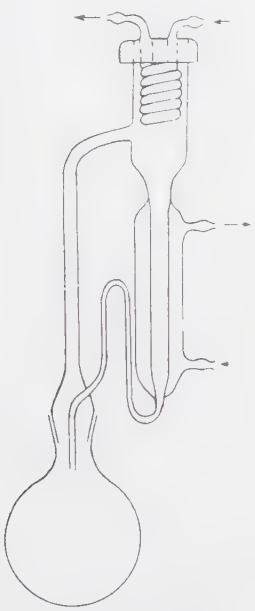


Abb. 15. Apparatur zur „Kaltextraktion" einer rohen, Ultrabeschleuniger enthaltenden Mischung

Durch Vorversuche wurde die nötige Extraktionszeit mit dem neuen Gerät ermittelt: Schwefelreiche Proben wurden 48 Stunden lang extrahiert, wobei nach jeweils 8, 16, 20 und 24 Stunden die alten Extraktionskolben gegen neue ausgewechselt wurden. Nach Abdampfen des Acetons ließ sich leicht feststellen, ob in dem entsprechenden Zeitraum noch Schwefel extrahiert worden war. Es zeigte sich so, daß eine Extraktionszeit von 24 Stunden bei der hier üblichen Extraktionsgeschwindigkeit und normgemäßem Zerteilungsgrad der Probe ausreichte.

Um den Schwefelgehalt exakt auf den Verbrauch an Jodlösung beziehen zu können, wurde diese direkt mit einem reinen Schwefelpräparat unter den normalen Analysenbedingungen eingestellt.

Zur Probe wurden jeweils etwa zwei Gramm der schwefelfreien, aber beschleunigerhaltigen Mischung extrahiert, zu den Azetonextrakten abgewogene Mengen des reinen Schwefels gegeben und mit Sulfitlösung gekocht. Parallelversuche ohne Kautschukextrakte ergaben dieselben Resultate. Mit dieser Methode wird also, wie schon Oldham (1c) feststellte, nur der elementare, nicht aber der im Beschleuniger gebundene Schwefel erfaßt. Da die ursprüngliche Arbeitsweise von Oldham etwas abgeändert werden mußte, soll noch eine zusammenfassende Beschreibung der hier benutzten Analysenmethode gebracht werden: 1–2 g der schwefelhaltigen Kautschukmischung werden 24 Stunden lang mit 30–40 ml Azeton „kalt" extrahiert. Nach Abdampfen des Azetons gibt man 50 ml einer 5%igen Sulfitlösung, 2 ml Paraffinöl und 2–3 Tropfen Siliconöl (Antischäumer) zu, läßt 2 Stunden lang sieden und dann über Nacht abkühlen, filtriert durch ein Faltenfilter, gibt zum Filtrat 5 ml 35%ige Formalinlösung, 10 ml Eisessig, 5 ml 1%ige Stärkelösung und titriert auf schwache Blaufärbung.

*b) Butylkautschukmischungen*

Schon bei den ersten Versuchen zeigte es sich, daß Azeton den Schwefel aus „Butylmischungen" nicht in einem Zeitraum von 1–2 Tagen zu extrahieren vermag, was wohl in der größeren Quellbeständigkeit des Butylkautschuks gegenüber Azeton liegen mußte.

Im reinen Kautschuk ist das Diffusionsvermögen des Schwefels sehr gering (44). In Gelen geringer Konzentration (also bei hohem Gehalt an Dispersionsmittel) ist dagegen die Diffusionsgeschwindigkeit praktisch gleich der im reinen Dispersionsmittel (ohne Konvektion!), bei konzentrierten Gelen ist die Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration derselben abhängig (44). – Gemäß diesen allgemeingültigen Überlegungen mußte also nach einem Extraktionsmittel gesucht werden, welches Butylkautschuk aufzuquellen vermag. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Quellversuche aufgeführt (eingeklammerter Wert bei Azeton gilt für Naturkautschuk).

Tabelle 7
Quellungsvermögen von Butalkautschuk

| | Sdp. in °C | Quellungsmaximum in Gew.-% |
|---|---|---|
| Aceton | 56 | 1,3 (12) |
| Methyläthylketon | 80 | 5 |
| Äthylacetat | 77 | 12 |
| Äthylenchlorid | 85 | 45 |
| Methylenchlorid | 41 | Auflösung |
| Chloroform | 61 | „ |
| *n*-Hexan | 69 | „ |
| Tetrachlorkohlenstoff | 77 | „ |
| Trichloräthylen | 87 | „ |

Es wurden dann noch Quellversuche mit Mischungen von Aceton/Hexan und Aceton-Chloroform angestellt. (In Glasstöpselflaschen auf der Schüttelmaschine, da sonst durch die Verarmung der Phasengrenzfläche Butylkautschuk/Flüssigkeit an Hexan bzw. Chloroform die Einstellung des Quellungsgleichgewichtes zu stark verzögert wird.) Einige der Ergebnisse sind in den Quellungskurven der Abb. 16 graphisch aufgetragen. Da man mit diesen Flüssigkeitsgemischen eine größere Variationsmöglichkeit in der Hand hat, wurden die Extraktionsversuche mit einem 20% Hexan enthaltenden Azeton-Hexan-Gemisch und mit einer 45%igen Chloroform/Azeton-Mischung durchgeführt. Wenn man, wie in diesem Fall, keine azeotropen Gemische verwendet, dürfen die Siedepunkte der Lösungsbestandteile nicht zu weit auseinander liegen. Die Vollständigkeit der Extraktion wurde wieder in der schon angegebenen Weise nachgeprüft: Eine 20- bis 24stündige Extraktion erwies sich auch hier als ausreichend. Die weitere Verarbeitung des Extraktes erfolgte dann wie bei den Naturkautschukmischungen.

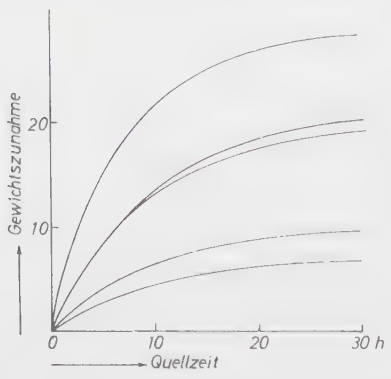



Abb. 16. Quellung von Butylkautschuk in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

Beim nachträglichen Durchsehen der Literatur erwies sich, daß schon Rehner und Holowchak (45) die geringe Durchdringungsfähigkeit des Azetons bei Butylmischungen erkannten und daher mit Äthylmethylketonen extrahierten.

Bei der Ausführung vorliegender Untersuchungen, die in der Zeit des Wiederaufbaues unseres Laboratoriums begonnen wurden, durften wir uns tatkräftiger Hilfe erfreuen. Insbesondere danken wir Herrn Dr. G. Fromandi-Leverkusen, sowie Herrn Direktor K. Klein-Gießen, für die Bereitung der Versuchsmischungen und andere freundliche Förderung, die unsere Arbeit seitens der Farbenfabriken Bayer und der Gießener Gummiwarenfabrik Poppe & Co. erfahren hat.

Für die übrigen Bedürfnisse standen uns Anschaffungsmittel zur Verfügung, für die wir auch an dieser Stelle dem Fonds der Chemie und der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft herzlich danken, der letzten insbesondere für die dem einen Bearbeiter freundlich gewährte Studienbeihilfe.

*Zusammenfassung*

Nach einem Hinweis auf die grundsätzlich noch mangelhafte physikalisch-chemische Bestimmtheit des Begriffs der Vulkanisationswärme des Kautschuks werden die physikalischen und chemischen Merkmale des auf verschiedene Weise erzielbaren Vulkanisationseffektes kurz geschildert. Der Zustand des Schwefels in der ihn teilweise auflösenden Kautschukmischung wird sodann unter Abschätzung seiner Lösungswärme erörtert. Nach kurzem Überblick über ältere Bemühungen, auf indirektem Wege den Betrag der Vulkanisationswärme zu ermitteln, wird über deren erste direkte kalorimetrische Bestimmung (bei 175°C) durch Pherson und Bekkedahl berichtet. Diese Arbeit wird durch die vorliegenden Untersuchungen wesentlich ergänzt unter Bevorzugung gerade der dort nicht berücksichtigten schwefelarmen (< 5% S) Mischungen, die Vulkanisationsbeschleuniger enthalten, somit dem technischen Anwendungsbereich der Vulkanisation näherstehen und bei tieferer Vulkanisationstemperatur (90°C)

auch unerwünschte chemische Nebenreaktionen ausschließen. Ihre Handhabung erschwert kalorimetrische Messungen allerdings ganz außerordentlich.

Für diese Messungen wurde ein sehr empfindliches Zwillingskalorimeter entwickelt, in dem ganz allgemein sehr langsam (1 ... 2 Stunden) und bei Temperaturen um (oder über) 100°C verlaufende Reaktionen mit geringfügigem Wärmeaustausch sehr genau untersucht werden können (Gang 0,01° je Stunde). Trotz der im Falle der Heißvulkanisation mit Beschleunigern unvermeidbaren Einschleusung des kalten Reaktionsgutes in das bei 90°C vorjustierte Kalorimeter, das darin eine der freiwerdenden Vulkanisationswärme 10- bis 60mal überlegene Temperaturänderung hervorruft, konnten Meßgenauigkeiten erzielt werden, die der physikalisch-chemischen Bestimmtheit der vorliegenden Stoffsysteme bei weitem angemessen waren. Sie wurden durch Modellversuche bei genau gleichen Einschleusungsbedingungen bestätigt, indem statt der Vulkanisationswärme elektrisch gemessene Beträge Joulescher Wärme freigemacht wurden.

Je g-Atom gebundenen Schwefels wurde mit wachsender Aufnahme von Schwefel auch ein Anstieg der Vulkanisationswärme feststellbar, z. B. 1,7 kcal bei 1,99% 6,83 kcal bei 4,35% S. – Diese Befunde gaben Veranlassung, ihre Deutung durch mögliche Bindungszustände des Schwefels im Kautschuk zu erörtern, ohne Entscheidungen treffen zu wollen oder zu können.

Genaue Bestimmungen des tatsächlich gebundenen Schwefels führten zur Angabe eines neuartigen Extraktionsgerätes zwecks „Kaltextraktion" des Schwefels aus beschleunigerhaltigen Mischungen.

Zur Orientierung wurde auch ganz entsprechend die Reaktionswärme bei Bindung von 1,2% Schwefel an Butylkautschuk (mit 3% Isopren) gemessen (1,5 kcal je g-Atom S) und wegen auftretender analytischer Bedürfnisse auch dessen Quellbarkeit in Lösungsmittelgemischen untersucht.

*Schrifttum*

1) Mark, H. und G. S. Whitby, Advances in Colloid Science, Bd. II (New York 1946).
2) Gee, G., Trans. Faraday Soc. **38**, 109 (1942).
3) Von Alphen, J., Gummi u. Asbest **5**, 312 (1952).
4) Ostromislensky, I., J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 1453–61 (1915).
5) Buizov, B. V., J. russ. physik.-chem. Ges. **53**, 166 (1921).
6) Blake, J. T. und P. L. Bruce, Ind. Eng. Chem. **29**, 866 (1937).
7) Meyer, K. H., Makromol. Chem. **1950**, 284.
8) Meyer, K. H. und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1948 (1928).
9) Hock, L., in: Memmler, Handb. d. Kautsch.-Wiss., S. 480; Hock, L. und G. Fromandi, Kautschuk **4**, 190 (1928); Meyer, K. H. und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1949 (1928).
10) van Rossem, A., India Rubber J. **92**, 845 (1936).
11) Kuhn, W., Kolloid-Z. **85**, 3 (1939).
12) Bloomfield, G. F., Nature (London) **161**, 298 (1948).
13) Hauser, E. A. und J. R. Brown, Ind. Eng. Chem. **31**, 1225 (1939).
14) Kemp, A. R., F. S. Malm, G. G. Winspear und B. Stiratelli, Ind. Eng. Chem. **32**, 1075 (1940).
15) Pohle, H., Kolloid-Z. **39**, 1 (1926).
16) Kruse, J., Kolloid-Z. **111**, 100 (1948).
17) Brönsted, J. N., Z. Phys. Chem. **55**, 371 (1906).
18) Pickering, S. U., J. chem. Soc. (London) **53**, 865 (1888).
19) Blake, J. T., Ind. Eng. Chem. **22**, 737 (1930).
20) Hada, K., K. Fukaya und T. Nakajima, Rubber Chem. Technol. **4**, 507 (1931).
21) Jessup, R. S. und A. D. Cummings, Bur. Standards J. Res. **13**, 357 (1934).
22) Williams, I. und D. J. Beaver, Ind. Eng. Chem. **15**, 255 (1923).
23) Perks, A. A., J. Soc. Chem. Ind. **45**, 142T (1926).
24) Bruce, P. L., Ind. Eng. Chem. **36**, 37 (1944).
25) Hada, K. und T. Nakajima, Rubber Chem. Technol. **6**, 56 (1932).
26) Blake, J. T., Ind. Eng. Chem. **26**, 1283 (1934).
27) Springer, A., Mh. Chemie **78**, 200 (1938).
28) Hock, L. und S. Boström, Kolloid-Beih. **26**, 467 (1928).
29) Pherson, A. T. und N. Bekkedahl, Ind. Eng. Chem. **27**, 597 (1935).
30) Gipson und Pope, J. Chem. Soc. (London) **117**, 271 (1920).
31) Meyer, K. H. und W. Hohenemser, Helv. chim. Acta **18**, 1061 (1935).
32) Farmer, E. H. und F. W. Shipley, J. Chem. Soc. (London) 1519 (1947).
33) Bloomfield, G. F., J. Chem. Soc. (London) 1546 (1947).
34) K. H. Meyer und W. Hohenemser, l. c., M. L. Selker und A. R. Klemp, Ind. Eng. Chem. **36**, 16 (1944).
35) Kambare, S. und K. Ohkita, Rubber Chem. Technol. **25**, 209 (1952).
36) Gee, G., J. Polymer Sci. **2**, 451 (1947).
37) Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., S. 569 (Wiesbaden 1953).
38) Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond S. 53 (New York 1948).
39) „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties." Circular of the National Bureau of Standards 500, S. 126–139 (Washington 1952).
40) Rehner, J., Ind. Eng. Chem. **36**, 46 (1944).
41) Vesterberg, A., Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4200 (1903).
42) Frey, H. E., Methoden zur chem. Analyse von Gummimischungen (Berlin 1953).
43) Oldham, E. W. und L. M. Baker, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 41 (1936).
44) Freundlich, H., Kapillarchemie, (Leipzig 1930); Kruyt, H. R., Colloid Science (New York-Amsterdam 1949).
45) Rehner, J. und J. Holowchak, Rubber Chem. Technol. **17**, 738 (1944).

*Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*

# Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität

## I. Die Grundbeziehungen der linearen skalaren Relaxationstheorie

*Von Siegfried Kästner und Eckard Schlosser*

*Mit 1 Abbildung und 7 Tabellen* (Eingegangen am 15. November 1956)

### I. Einleitung

Eine phänomenologische mathematische Behandlung der mechanischen Vorgänge an visko-elastischen Stoffen kann unter zwei Gesichtspunkten erfolgen. In dem einen Fall sollen technisch wichtige Strömungs- oder Schwingungsvorgänge theoretisch erfaßt werden. Dazu sind die dynamischen Grundgleichungen unter den speziellen Randbedingungen zu lösen, wobei die Materialeigenschaften der vorliegenden Stoffe bekannt sein müssen. Im zweiten Fall dienen die Untersuchungen jedoch zur Bestimmung der Materialeigenschaften mit dem Ziel der molekularkinetischen Deutung der visko-elastischen Erscheinungen. Die phänomenologische Theorie der Visko-Elastizität stellt dabei die notwendigen Beziehungen zwischen den makroskopisch meßbaren Größen Spannung und Deformation und charakteristischen Funktionen her, die die Materialeigenschaften repräsentieren. Falls keine mikroskopischen Trägheitseffekte auftreten, geht diese Theorie in die Theorie der mechanischen Relaxation über, auf die sich die folgenden Ausführungen beziehen.

Die Ansätze zu einer phänomenologischen Theorie der Relaxation wurden bereits in den klassischen Untersuchungen von Maxwell (1), Lord Kelvin (2), Boltzmann (3), Voigt (4) und Wiechert (5) gegeben. Angeregt durch experimentelle Untersuchungen an Hochpolymeren, bei denen Relaxationsphänomene in meßtechnisch günstigen Bereichen auftreten, erfolgte besonders in den letzten Jahren eine Weiterentwicklung der Theorie (6a). Darüber sind ausführliche Literaturverzeichnisse bei Gross (6) und Stuart (7) zu finden.

Im folgenden sollen einige Beiträge zur Vervollständigung der phänomenologischen Theorie der Relaxation gegeben werden. Der vorliegende erste Teil der Arbeit umfaßt in gedrängter Form eine Darstellung sämtlicher wichtigen Grundbeziehungen der linearen skalaren Theorie. Gegenüber den entsprechenden Arbeiten von Gross (6) sowie Hiedemann und Spence (8) werden dabei über die zugrunde liegenden Stoffe keine einschränkenden Voraussetzungen gemacht und somit die Grundgleichungen in ihrer allgemeinsten Form angegeben. Im Rahmen dieser Ausführungen wird außerdem eine verallgemeinerte Spektraldarstellung formuliert, die zum Unterschied von der bisher üblichen Schreibweise das gesamte visko-elastische Verhalten eines Stoffes umfaßt.

Die lineare skalare Theorie setzt die Gültigkeit des Boltzmannschen Superpositionsprinzips voraus[1]); sie stellt die eindimensionale Näherung der exakten Tensorbeziehungen dar, die z. B. für reine Scherbeanspruchungen isotroper Stoffe streng gültig ist.

Da bekanntlich zwischen dem linearen visko-elastischen und dem dielektrischen Verhalten eine Analogie besteht, können sämtliche Beziehungen der Arbeit auch unmittelbar im Rahmen der Theorie der dielektrischen Relaxation Anwendung finden.

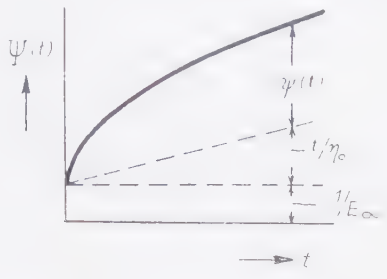
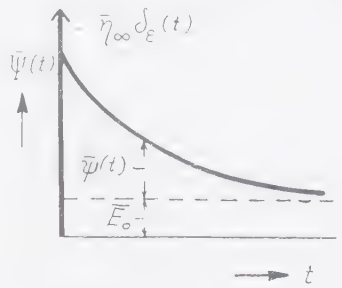
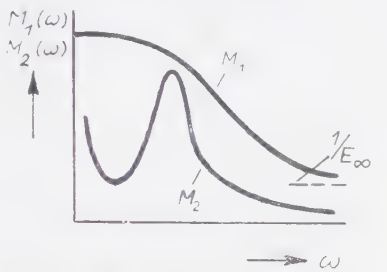
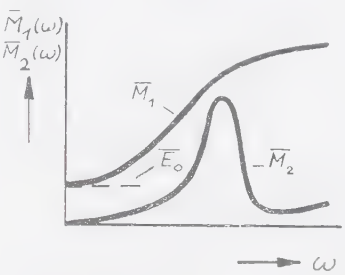
### 2. Die visko-elastischen Grundfunktionen

Die Darstellung des visko-elastischen Verhaltens kann in zwei Gruppen (I und II) gegliedert werden, je nachdem, ob die Spannung $\sigma$ oder die Deformation $\alpha$ als erregende Ursache vorgegeben ist.

Im ersten Fall spricht man von Retardation, im zweiten von Relaxation im engeren Sinne. Innerhalb der Gruppen erfolgt eine weitere Aufspaltung nach der Form der Erregung, wobei vorzugsweise sprungförmige und sinusförmige Erregung Verwendung finden. Dies ergibt insgesamt vier Zusammenhänge zwischen Spannung und Deformation, die in Tab. 1 in ihrer allgemeinen mathematischen Formulierung und (für jeweils ein einfaches Beispiel) graphisch dargestellt sind. Jede dieser Beziehungen enthält eine charakteristische Funktion, die das visko-elastische Verhalten eines Stoffes vollständig beschreibt. Diese Funk-

[1]) Auf den Gültigkeitsbereich des Superpositionsprinzips soll hier nicht eingegangen werden. Die damit zusammenhängenden Probleme wurden z. B. ausführlich von F. H. Müller (9) und in der Diskussion zum Vortrag von Kubát (10) behandelt.

Tabelle I. Die visko-elastischen Grundfunktionen

| | I. Retardation | | II. Relaxation | |
|---|---|---|---|---|
| Ursache | $\sigma(t) = \sigma_0 e_0(t)$ | [1, Ia] | $e_0(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$ | $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e_0(t)$ [1, IIa] |
| Wirkung | $\varepsilon(t) = \Psi(t)\sigma_0$ | [1, Ib] | $\sigma(t) = \bar{\Psi}(t)\varepsilon_0$ | [1, IIb] |
| Sprungförmige Erregung, Grundfunktion |  | |  | |
| | $\Psi(t) = \frac{1}{E_\infty} + \frac{t}{\eta_0} + \psi(t) \quad t > 0$ | [1, Ic] | $\bar{\Psi}(t) = \bar{\eta}_\infty \delta_\varepsilon(t) + E_0 + \bar{\psi}(t) \quad t > 0$ | [1, IIc] |
| Ursache | $\sigma(t) = \mathfrak{Re}\{\sigma_m e^{i\omega t}\}$ | [1, Id] | $e^{i\omega t} = \cos\omega t + i \sin\omega t$ | $\varepsilon(t) = \mathfrak{Re}\{\varepsilon_m e^{i\omega t}\}$ [1, IId] |
| Wirkung | $\varepsilon(t) = \mathfrak{Re}\{M(i\omega)\sigma_m e^{i\omega t}\}$ | [1, Ie] | $\sigma(t) = \mathfrak{Re}\{\bar{M}(i\omega)\varepsilon_m e^{i\omega t}\}$ | [1, IIe] |
| Sinusförmige Erregung, Grundfunktion |  | |  | |
| | $M(i\omega) = \frac{1}{E^*} + \frac{i}{\omega\eta_0^*} + m(i\omega)$ | | $\bar{M}(i\omega) = i\omega\bar{\eta}_\infty^* + \bar{E}_0^* + \bar{m}(i\omega)$ | |
| | $M(i\omega) = M_1(\omega) - iM_2(\omega)$ | [1, If] | $\bar{M}(i\omega) = \bar{M}_1(\omega) + i\bar{M}(\omega)$ | [1, IIf] |

tionen sollen deshalb als Grundfunktionen bezeichnet werden. Im einzelnen handelt es sich hierbei um die Retardationskurve $\Psi(t)$ und die Relaxationskurve $\bar{\Psi}(t)$ [2][3]), die Funktionen der Zeit sind, sowie um die komplexe Nachgiebigkeit $M(i\omega)$ und den komplexen Elastizitätsmodul $\bar{M}(i\omega)$, die Funktionen der Frequenz sind. Die Realteile der komplexen Größen $M$ bzw. $\bar{M}$ bestimmen den mit der Erregung in Phase liegenden Anteil der Wirkung, die Imaginärteile eine um $\frac{\pi}{2}$ nach- bzw. voreilende Komponente. Es ist üblich, die Grundfunktionen in der angegebenen Weise jeweils in zwei Terme und eine verkürzte Grundfunktion[4]) aufzuspalten. Die Terme bestimmen wesentlich das visko-elastische Verhalten für $t = 0, \infty$ bzw. $\omega = \infty, 0$. Die verkürzten Grundfunktionen $\psi(t)$, $\bar{\psi}(t)$ und $m(i\omega)$, $\bar{m}(i\omega)$ beschreiben das eigentliche Relaxationsverhalten. Auf Grund der Voraussetzung, daß keine mikroskopischen Trägheitseffekte auftreten, verlaufen $d\psi/dt$ und $\bar{\psi}$ totalmonoton. Aus dem gleichen Grunde besitzen $m$ und $\bar{m}$

[2]) Es ist zu beachten, daß zwischen experimentell ermittelten Retardations- bzw. Relaxationskurven und den hier definierten Kurven zu unterscheiden ist, wenn die Erregung nicht exakt sprungförmig verläuft oder makroskopische Trägheitseffekte Einfluß gewinnen.

[3]) Der Schreibweise von Gross (6) folgend beziehen sich unüberstrichene Grundfunktionen auf Retardation, überstrichene auf Relaxation. Für eine Reihe von Größen wurden zum Zwecke einer konsequenteren Nomenklatur jedoch neue Symbole eingeführt.

[4]) Von den hier als verkürzte Grundfunktionen eingeführten Größen werden $\psi(t)$ als Retardationsfunktion und $\bar{\psi}(t)$ als Relaxationsfunktion bezeichnet, während für $m(i\omega)$ und $\bar{m}(i\omega)$ keine besonderen Begriffe existieren.

in der komplexen $\omega$-Ebene nur positive Pole auf der positiven imaginären Achse. Real- und Imaginärteil von $m$ bzw. $\overline{m}$ sind durch die Kramers-Kronig-Beziehung (11), (12) verkoppelt, so daß es prinzipiell genügt, Real- oder Imaginärteil zu messen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Grundfunktionen der beiden Gruppen für einen bestimmten Stoff eng miteinander verkoppelt sind. Dies kommt besonders darin zum Ausdruck, daß jeweils mindestens zwei der von den Grundfunktionen abgespaltenen Terme verschwinden müssen. Wie in einer anschließenden Arbeit gezeigt wird, ergibt die ausführliche Diskussion der Verträglichkeitsbedingung eine zwanglose Stoffeinteilung nach den Konstanten.

Die Grundfunktionen bilden den Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen, bei denen die mathematischen Zusammenhänge zwischen den Grundfunktionen und den über sie definierten Spektren behandelt werden sollen. Dabei wird nur die physikalisch sinnvolle Voraussetzung gemacht, daß die Grundfunktionen beider Gruppen für endliches (von Null verschiedenes) Argument einen endlichen Wert besitzen sollen[5]).

Die in Tab. 1 angegebenen Beziehungen zwischen Spannung und Deformation lassen sich gemäß Tab. 2 mit Hilfe des Superpositionsprinzips zu Gleichungen erweitern, die das visko-elastische Verhalten für beliebigen zeitlichen Verlauf[6]) der Erregung beschreiben und im folgenden als Superpositionsgesetze bezeichnet werden sollen. Bei den Gleichungen [2, Ib], [2, IIb] wurde die Frequenz $\omega$ zu der komplexen Größe $\omega = \omega_1 \mp i\omega_2$ erweitert. Physikalisch bedeutet dies, daß der Spannungs- oder Deformationsverlauf durch Überlagerung von Sinusfunktionen mit exponentiell ansteigenden bzw. abklingenden Amplituden dargestellt wird; mathematisch ist dies (für $i\omega = z$) die zweiseitige Laplace-Transformation (13), die für $\omega_2 = 0$ in die Fourier-Transformation übergeht.

Mit Hilfe der Superpositionsgesetze kann man innerhalb jeder Gruppe aus einer Grundfunktion die andere bestimmen. Darüber hinaus liefern die Gleichungen der Tab. 2 den Zusammenhang zwischen den Grundfunktionen der beiden Gruppen.

### 3. Beziehungen zwischen den Grundfunktionen innerhalb der Gruppen

Die Zusammenhänge zwischen den Grundfunktionen innerhalb der Gruppen ergeben sich durch Einführung einer sprungförmigen Ursache in das Superpositionsgesetz für sinusförmige Größen sowie durch Eingehen mit sinusförmiger Ursache in das Superpositionsgesetz für sprungförmige Größen. Die Ergebnisse, die innerhalb jeder Gruppe Funktionenpaare der Laplace-Transformation (13) darstellen, sind in Tab. 3 angegeben. Speziell folgt daraus die Identität folgender Konstanten der abgespaltenen Terme von Tab. 1:

$$\frac{1}{E_\infty} = \frac{1}{E_\infty^*} \qquad \frac{1}{\eta_0} = \frac{1}{\eta_0^*} \qquad \overline{\eta}_\infty = \overline{\eta}_\infty^* \qquad \overline{E}_0 = \overline{E}_0^*$$

[5]) Gross (6) setzte – wenn auch nicht explizit – weiterhin voraus, daß die Grundfunktionen auch im Zeitpunkt $t = 0$ (bzw. $\omega = \infty$) endlich sein sollen, während Hiedemann und Spence (8) außerdem noch für $t = \infty$ (bzw. $\omega = 0$) endliches Verhalten der Grundfunktionen forderten.

[6]) Vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet unterliegen die „beliebigen" Erregungsfunktionen gewissen Einschränkungen. Bei den Beziehungen der ersten Zeile ist z. B. erforderlich, daß die Ursache für $t = -\infty$ verschwindet. Für die Gleichungen der zweiten Zeile gelten die Einschränkungen der zweiseitigen Laplace-Transformation (13). Auf physikalisch sinnvolle Erregungsfunktionen sind die Formeln der Tab. 2 jedoch stets anwendbar. Dabei muß eventuell von einer Ersatzfunktion ausgegangen werden, welche die erforderlichen Einschränkungen erfüllt und durch Grenzübergang in die gewünschte Funktion übergeht. Dieser Grenzübergang ist nach der Integration durchzuführen.

Tabelle 2. Die Superpositionsgesetze

| | I. Retardation | II. Relaxation |
|---|---|---|
| Sprunggrößen | $\alpha(t) = \int_{-\infty}^{t} \Psi(t-\tau)\,\frac{d\sigma(\tau)}{d\tau}\,d\tau$ [2, Ia] | $\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} \overline{\Psi}(t-\tau)\,\frac{d\alpha(\tau)}{d\tau}\,d\tau$ [2, IIa] |
| Sinusförmige Größen | $\alpha(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty \mp i\omega_2}^{+\infty \mp i\omega_2} M(i\omega)\,S(i\omega)\,e^{i\omega t}\,d\omega$ | $\sigma(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty \mp i\omega_2}^{+\infty \mp i\omega_2} \overline{M}(i\omega)\,A(i\omega)\,e^{i\omega t}\,d\omega$ |
| | $S(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t)\,e^{-i\omega t}\,dt$ [2, Ib] | $A(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(t)\,e^{-i\omega t}\,dt$ [2, IIb] |

Tabelle 3. Zusammenhang zwischen den Grundfunktionen innerhalb der Gruppen Retardation und Relaxation

| I. Retardation | II. Relaxation |
|---|---|
| $\psi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-i\omega_2}^{+\infty-i\omega_2} \frac{M(i\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega$ [3, Ia] | $\bar{\psi}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-i\omega_2}^{+\infty-i\omega_2} \frac{\bar{M}(i\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega$ [3, IIa] |
| $M(i\omega) = i\omega \int_0^\infty \psi(t) e^{-i\omega t} dt$ [3, Ib] | $\bar{M}(i\omega) = i\omega \int_0^\infty \bar{\psi}(t) e^{-i\omega t} dt$ [3, IIb] |

## 4. Spektraldarstellungen der Grundfunktionen

Auf Grund der bei der Einführung der verkürzten Grundfunktionen erwähnten Tatsache, daß $d\psi/dt$ und $\bar{\psi}(t)$ totalmonotone Funktionen sind, bzw. $m(i\omega)$ und $\bar{m}(i\omega)$ in der komplexen $\omega$-Ebene nur auf der positiven imaginären Achse positive Pole haben, folgt die Möglichkeit einer Integraldarstellung dieser Größen mit reeller positiver Spektralfunktion im Integranden[7]). Zur Ableitung dieser Beziehungen kann man z. B. von den verkürzten Grundfunktionen für sinusförmige Erregung ausgehen. Die Ergebnisse werden hierbei durch Anwendung der Cauchyschen Integralformel und der Gleichungen [3, Ia], [3, IIa] der Tab. 3 gewonnen und sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Beziehungen der ersten Zeile sind für $d\psi/dt$ und $\bar{\psi}$ Laplace-Integrale (13), die der zweiten Zeile für $m$ und $\bar{m}/i\omega$[8]) Integrale der Stieltjes-Transformation (14). In den Integranden treten das Retardationsspektrum $n(s)$ und das Relaxationsspektrum $\bar{n}(s)$ auf[9]). Diese Größen sind vor allem für molekularkinetische Deutungen und bei Modelldarstellungen wesentlich. Dabei ist jedoch zu beachten, daß $n$ und $\bar{n}$ nicht das gesamte visko-elastische Verhalten eines Stoffes beschreiben, da sie nur die verkürzten Grundfunktionen umfassen.

Im Folgenden soll deshalb eine für die vollständigen Grundfunktionen gültige verallgemeinerte Spektraldarstellung gegeben werden. Ihre Ableitung erfolgt auf demselben Weg, der oben für die verkürzten Grundfunktionen angedeutet wurde. Dabei müssen

Tabelle 4. Spektraldarstellung der verkürzten Grundfunktionen

| I. Retardation | II. Relaxation |
|---|---|
| $\psi^*(t) = \int_0^\infty n(s)[1 - e^{-ts}] ds$ [4, Ia] | $\bar{\psi}^*(t) = \int_0^\infty \bar{n}(s) e^{-ts} ds$ [4, IIa] |
| $m(i\omega) = \int_0^\infty \frac{s\, n(s)}{s + i\omega} ds$ [4, Ib] | $\bar{m}(i\omega) = i\omega \int_0^\infty \frac{\bar{n}(s)}{s + i\omega} ds$ [4, IIb] |

aus Konvergenzgründen die von den Grundfunktionen abgespaltenen Terme in geeigneter Weise als Grenzwerte definiert werden. Dies bedeutet physikalisch, daß man diese Terme als Relaxationsphänomene mit gegen null bzw. gegen unendlich strebender Zeitkonstante interpretiert. Die sich so ergebende verallgemeinerte Spektraldarstellung zeigt Tab. 5. Die hier eingeführten Größen $N(s)$ bzw. $\bar{N}(s)$ sollen als das verallgemeinerte Retardations- bzw. Relaxationsspektrum bezeichnet werden. Sie repräsentieren das gesamte visko-elastische Verhalten eines Stoffes und setzen sich aus den üblichen

[7]) Es ist zu beachten, daß die Integraldarstellung in bezug auf die Retardations- bzw. Relaxationsfunktion die Größen $\psi^*$ bzw. $\bar{\psi}^*$ ergibt, die für $t \geqq 0$ mit den bisher betrachteten Funktionen ohne Stern identisch sind. Für $t < 0$ sind sie aber zum Unterschied von diesen von null verschieden und bilden die analytische Fortsetzung des Verlaufs der Retardations- bzw. Relaxationsfunktion für positives Argument. Die in den Tabellen 5 und 6 auftretenden Sterne sind im gleichen Sinne aufzufassen.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß in den Tabellen 4 und 5 statt der Integrale auch Summen auftreten können. Unter Verwendung der Diracschen Deltafunktion werden diese Fälle durch die Integraldarstellung mit erfaßt.

[8]) Verlangt man, daß nicht $\bar{m}/i\omega$, sondern $\bar{m}$ selbst durch ein Integral dargestellt werden kann, so kommt man zu den einschränkenden Bedingungen von Hiedemann und Spence (8).

[9]) Es ist gebräuchlich, neben $s$ auch $\tau = \frac{1}{s}$ als Variable zu benutzen. Dabei treten in den Integralen anstelle der Spektren Größen auf, die als Verteilungsfunktionen bezeichnet werden.

Tabelle 5. Verallgemeinerte Spektraldarstellung

| I. Retardation | | II. Relaxation | |
|---|---|---|---|
| $\Psi^*(t) = \int_0^\infty N(s)[1 - e^{-ts}]\,ds$ . | [5, Ia] | $\overline{\Psi}^*(t) = \int_0^\infty \overline{N}(s)\,e^{-ts}\,ds$ | [5, IIa] |
| $M(i\omega) = \int_0^\infty \frac{sN(s)}{s+i\omega}\,ds$ | [5, Ib] | $\overline{M}(i\omega) = i\omega \int_0^\infty \frac{\overline{N}(s)}{s+i\omega}\,ds$ | [5, IIb] |
| $N(s) = \lim_{s_0\to\infty} \frac{1}{E_\infty}\delta(s-s_0) + \lim_{s_0\to 0}\frac{1}{\eta_0}\frac{\delta(s-s_0)}{s} + n(s)$ | [5, Ic] | $\overline{N}(s) = \lim_{s_0\to\infty}\overline{\eta}_\infty\, s\delta(s-s_0) + \lim_{s_0\to 0}\overline{E}_0\delta(s-s_0) + \overline{n}(s)$ | [5, IIc] |

Spektren $n(s)$ bzw. $\overline{n}(s)$ und den Konstanten $1/E_\infty$, $1/\eta_0$ bzw. $\overline{\eta}_\infty$, $\overline{E}_0$ in der angegebenen Weise zusammen.

Von besonderer Bedeutung sind die Umkehrbeziehungen der Integraldarstellungen, welche die Bestimmung der Spektren aus den Grundfunktionen ermöglichen. Sie sind in Tab. 6 dargestellt und ergeben sich nach den Umkehrregeln der Laplace- bzw. Stieltjes-Transformation. In den Formeln [6, Ia] und [6, IIa] ist $\tau$ als komplexe Größe $\tau = \tau_1 - i\,\tau_2$ aufzufassen. Für den Fall sinusförmiger Erregung wurden jeweils drei Gleichungen angegeben, da die Spektren $n$ bzw. $\overline{n}$ auch ermittelt werden können, wenn nur Real- oder Imaginärteil von $m$ bzw. $\overline{m}$ bekannt sind, wovon häufig Gebrauch gemacht wird. In sämtlichen Fällen ist jedoch erforderlich, daß die Grundfunktionen in analytischer Form vorliegen.

## 5. Beziehungen zwischen dem Retardations- und Relaxationsverhalten

Bisher wurden innerhalb der Gruppen die Beziehungen zwischen den beiden Grundfunktionen und dem Spektrum angegeben,

Tabelle 6. Beziehungen zur Berechnung der Spektren aus den Grundfunktionen

| I. Retardation | | II. Relaxation | |
|---|---|---|---|
| $N(s) = \frac{1}{2\pi s}\int_{-\infty-i\tau_2}^{+\infty-i\tau_2} \frac{d\Psi^*(i\tau)}{d(i\tau)}\,e^{is\tau}\,d\tau$ | [6, Ia] | $\overline{N}(s) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty-i\tau_2}^{+\infty-i\tau_2} \overline{\Psi}^*(i\tau)\,e^{is\tau}\,d\tau$ | [6, IIa] |
| $N(s) = \lim_{\varepsilon\to 0} \pm\frac{1}{\pi s}\,\mathfrak{Im}\{M(-s \mp i\varepsilon)\}$ | [6, Ib] | $\overline{N}(s) = \lim_{\varepsilon\to 0} \pm\frac{1}{\pi s}\,\mathfrak{Im}\{\overline{M}(-s \pm i\varepsilon)\}$ | [6, IIb] |
| $n(s) = \lim_{\varepsilon\to 0} \pm\frac{2}{\pi s}\,\mathfrak{Im}\{m_1(\varepsilon \mp is)\}$ | [6, Ic] | $\overline{n}(s) = \lim_{\varepsilon\to 0} \pm\frac{2}{\pi s}\,\mathfrak{Im}\{\overline{m}_1(\varepsilon \pm is)\}$ | [6, IIc] |
| $n(s) = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{2}{\pi s}\,\mathfrak{Re}\{m_2(\varepsilon \pm is)\}$ | [6, Id] | $\overline{n}(s) = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{2}{\pi s}\,\mathfrak{Re}\{\overline{m}_2(\varepsilon \pm is)$ | [6, IId] |

Tabelle 7. Beziehungen zwischen den Gruppen Retardation und Relaxation

$$\frac{d}{dt}\int_0^t \Psi(\tau)\,\overline{\Psi}(t-\tau)\,d\tau = 1 \qquad [7, a]$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $M(i\omega) = \frac{1}{\overline{M}(i\omega)}$ | [7, Ib] | $\overline{M}(i\omega) = \frac{1}{M(i\omega)}$ | [7, IIb] |
| $N(s) = \frac{\overline{N}(s)}{\left[s\int_0^\infty \frac{\overline{N}(\hat{s})\,d\hat{s}}{\hat{s}-s}\right]^2 + [\pi s\overline{N}(s)]^2}$ | [7, Ic] | $\overline{N}(s) = \frac{N(s)}{\left[\int_0^\infty \frac{\hat{s}\,N(\hat{s})\,d\hat{s}}{\hat{s}-s}\right]^2 + [\pi s N(s)]^2}$ | [7, IIc] |

mit deren Hilfe aus einer dieser Größen die beiden anderen bestimmbar sind. Anschließend soll auf die Gleichungen zwischen den Gruppen eingegangen werden. Hierbei interessieren von den neun möglichen Verbindungen nur die drei, die entsprechende Größen beider Gruppen miteinander verknüpfen, das sind die Zusammenhänge zwischen $\Psi$ und $\Psi$, $M$ und $M$, sowie zwischen $N$ und $\overline{N}$. Sie sind in Tab. 7 dargestellt. Die erste Beziehung ist eine Volterrasche Integralgleichung (15), die sich am einfachsten gewinnen läßt, wenn man in den Superpositionsgesetzen für Sprunggrößen $d\sigma/dt$ oder $d\varepsilon/dt$ als Sprung zur Zeit $t = 0$ ansetzt. Die Beziehungen zwischen $M$ und $\overline{M}$ sind algebraische Gleichungen und folgen unmittelbar aus der Definition dieser Größen. Wird in diese Gleichungen das komplexe Argument $-\omega \pm i\varepsilon$ eingeführt, so liefern sie in Verbindung mit den Formeln [5, Ib], [5, IIb] der Tab. 5 die Verknüpfung von $N$ und $\overline{N}$ (6).

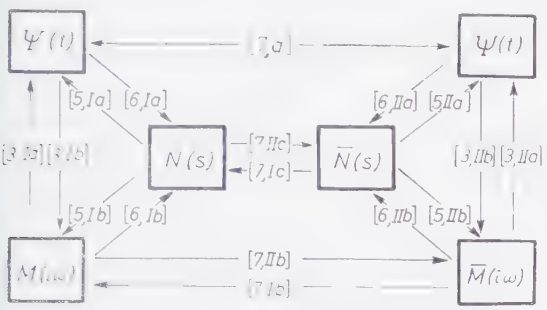



Abb. 1. Schema der Zusammenhänge zwischen Grundfunktionen und Spektren

Damit sind die wesentlichen Beziehungen der phänomenologischen Theorie der Relaxation angegeben worden. Abb. 1 zeigt abschließend ein Schema der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Grundfunktionen und Spektren. Dieses Schema wurde im Prinzip schon von Gross (6) verwendet. Es erhält durch die hier eingeführten verallgemeinerten Spektren seine volle Berechtigung.

*Zusammenfassung*

Es werden die Grundbeziehungen der linearen skalaren Theorie des phänomenologischen Verhaltens visko-elastischer Stoffe zusammenfassend dargestellt, wobei keine einschränkenden Voraussetzungen über die zugrunde liegenden Stoffe gemacht werden. Bei der Formulierung der Theorie wird eine verallgemeinerte Spektraldarstellung angegeben, die im Gegensatz zu der bisher üblichen Schreibweise das gesamte visko-elastische Verhalten eines Stoffes umfaßt.

*Schrifttum*

1) Maxwell, J. C., Phil. Mag. (IV) **35**, 134 (1868).
2) Lord Kelvin, Elasticity, Encyclopaedia Brittanica 9th Edition (London 1875).
3) Boltzmann, L., Pogg. Ann. Phys. **7**, 624 (1876).
4) Voigt, W., Abh. Königl. Gesell. Wiss. Göttingen, Mathem. Kl. **36**, Nr. 1 (1890).
5) Wiechert, E., Wied. Ann. Phys. **50**, 335, 546 (1893).
6) Gross, B., Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity (Paris 1953).
6a) Vgl. Diskussionstagung Marburg/L.: Relaxationsverhalten der Materie, Kolloid-Z. **134** (1953).
7) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren Bd. IV (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).
8) Hiedemann, E. und R. D. Spence, Z. Physik **133**, 109 (1952).
9) Müller, F. H., Kolloid-Z. **134**, 85 (1953).
10) Kubát, J., Kolloid-Z. **134**, 205 (1953).
11) Kramers, H. A., Atti Congr. dei Fisici. Como 545 (1927).
12) Kronig, R. de L., J. opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).
13) Doetsch, G., Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation (Berlin 1937).
14) Stieltjes, T. J., Recherches sur les fractions continues, Ann. de la faculté de Toulouse **8**, 1 (1894).
15) Volterra, V. und J. Pérès, Théorie générale des fonctionelles (Paris 1936).

*Aus dem Institut für Forstwissenschaften Eberswalde – Zweigstelle Jena – der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin*

# Dielektrische Messungen an Bentoniten und Kaolinen

*Von Sigmar Spauszus*

*Mit 3 Abbildungen und 5 Tabellen*

(Eingegangen am 21. Juni 1956, wiedereing. am 27. Oktober 1956)

## Einleitung und Zielsetzung

Man bedient sich der Dielektrizitätskonstanten ($DK$) in vielen Fällen mit Erfolg als eines schnell und genau zu erhaltenden Wertes für Nachweis und Reinheitsprüfung.

Dies gilt auch – allerdings in sehr viel geringerem Maße – für Untersuchungen an Böden und keramischen Rohstoffen, wobei insbesondere an die Tonmineralien gedacht wird.

So beschäftigen sich eine Reihe von Arbeiten mit dielektrischen Feuchtigkeitsbestimmungen an derartigen Materialien bzw. an Pulvern (1, 2, 3). Shilenkow und Mitarb. haben über die Veränderung der $DK$ von auf Silikagel adsorbierten Flüssigkeiten gearbeitet (4,

5). Straiton und Tolber sowie neuerdings Deeg und Huber untersuchten die Veränderung der *DK* von Boden-Wasser- bzw. Ton-Wasser-Systemen in Abhängigkeit vom Wassergehalt (6, 7, 8). Erwähnt sei ferner die Arbeit von De Keyser über dielektrische Messungen an Kaolinen und einigen belgischen Tonen (9).

*DK*-Messungen an festen, pulverförmigen Substanzen, wie sie Tone und Böden darstellen, sind im allgemeinen schwieriger und ungenauer durchführbar als solche an Flüssigkeiten. So gehen bei Pulvern Packungsdichte, Korngröße usw. als weitgehend unbestimmte und schwer reproduzierbare Größen in die Messung ein, ganz abgesehen davon, daß gerade Böden sehr verschieden in ihrer Zusammensetzung sein können. Zudem sind die *DK*-Werte des Materials vielfach nicht sehr unterschiedlich und spezifisch.

Bei den nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurde daher nur mit reinen, definierten Tonmineralien gearbeitet und bewußt darauf verzichtet, Absolutwerte für die *DK* zu erhalten. Vielmehr kam es in erster Linie darauf an, grundsätzlich zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen es zu unterschiedlichen Meßwerten kommt, auf welchen Ursachen dies zurückzuführen ist, welche Zusammenhänge zwischen Meßwert und Struktur der Tonmineralien bestehen und ob sich dielektrische Messungen an Tonmineralien und später an Böden als erfolgversprechend erweisen.

## Apparatur und Arbeitsmethodik

Verwendung fand ein DK-Meter Typ 600 nach Oehme[1]), das eine Resonanzschaltung anwendet, wobei die Kompensation der Frequenzänderung durch einen Drehkondensator erfolgt. [Einzelheiten siehe (10).] Als Meßzelle diente die kapazitive Pulvermeßzelle CP I, die mit einem aufgelöteten Messingkragen versehen wurde, um ein Überlaufen der Meßflüssigkeit beim Einbringen der Tone zu verhindern. (Leerkapazität der Zelle: 2,50 pF.)

Als Meßflüssigkeit dienten Stoffe mit bestimmten *DK*, und zwar Äthylenchlorid, reinst, *DK* 10,5, Benzol, rein, kristallisierbar, *DK* 2,2 und in einzelnen Fällen Monochlorbenzol, *DK* 5,55.

Gearbeitet wurde nach dem Prinzip der Immersionsmethode nach Starke (11, 12). Hierzu wurde eine bestimmte Menge der Meßflüssigkeit (bei der verwendeten Zelle mindestens 16 ml) Benzol in die Zelle gegeben und im Grobmeßbereich der Skalenwert des Leuchtwinkelsprunges gemessen. Nun wurde 1 g des gepulverten Tones zugegeben, umgerührt und nach kurzem Absetzenlassen erneut gemessen. Diese Operation wurde mit Äthylenchlorid und in einzelnen Fällen mit Monochlorbenzol und einer neuen Einwaage der gleichen Probe wiederholt. Trägt man die Skalenwerte der Systeme Meßzelle/Flüssigkeiten und Meßzelle/Flüssigkeiten/Pulver gegen die bekannte *DK* der Eichflüssigkeiten auf, so ergeben sich Geraden mit verschiedener Neigung (Abb. 1).

Bei dieser Methode sollte erwartet werden, daß sich die Geraden des Systems Meßzelle/Eichflüssigkeit/Tonmineral die des Systems Meßzelle/Eichflüssigkeiten in einem Punkt schneiden, der die *DK* der Tonsubstanz angibt. Wie aber auch aus den folgenden Abbildungen hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Die Geraden verlaufen teilweise parallel zueinander, bzw. ihr Schnittpunkt ergibt physikalisch sinnlose negative *DK*-Werte.

Das Versagen der Starkeschen Immersionsmethode zur Ermittlung absoluter *DK*-Werte war nicht überraschend, da es sich bei den verwendeten Tonmineralien um teilweise stark adsorbierende Stoffe handelt. Man wird hier zumindest keine Beziehung zwischen Schnittpunkt und *DK* des Pulvers annehmen dürfen. Darauf haben besonders Vollmer (13) und Oehme (14) hingewiesen.

Da also nach der Methode keine absoluten Dielektrizitätskonstanten für die Festsubstanz erhalten werden konnten – was auch nicht unbedingt beabsichtigt war –, wurde in der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet, die Meßwerte in $\varepsilon$ anzugeben. Vielmehr wurde lediglich die Verschiebung der Meßwerte in Richtung kleinerer Skalenwerte bei Zusatz der festen Substanz zu den Eichflüssigkeiten registriert, hervorgerufen infolge einer Erhöhung der *DK* des Systems Meßzelle/Eichflüssigkeiten/Pulver gegenüber Meßzelle/Eichflüssigkeiten. Da bereits hieraus Beziehungen zum Quellungszustand der Tonmineralien abgeleitet werden konnten, wurde auf die umständlichere Bestimmung der absoluten *DK* der Feststoffe verzichtet.

Bei dieser Methode wird der Meßwert selbstverständlich von der Einwaage des Pulvers abhängen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, machte sich ein sorgfältiges Abwiegen erforderlich.

Als Untersuchungssubstanz dienten Bentonite und Kaoline verschiedener Herkunft[2]).

An Bentoniten standen zur Verfügung:

Montmorillonit „Schering"
Bentonit Geisenheim
Bentonit aus Ungarn
Bentonit aus China

An Kaolinen wurden benutzt:

| | |
|---|---|
| Kaolin „Schering" | Kaolin Hohburg |
| Kaolin Aue | Kaolin Kemmlitz |
| Kaolin Boltze | Kaolin Zettlitz |
| Kaolin Caminau | Kaolin Löthain |

Weiterhin wurden zur Messung herangezogen:

| | |
|---|---|
| Boltze Ton | Chinesischer Ton |
| Luckenauer Ton | Löthainer Steingut |
| Wildsteiner Ton | Sornziger Erde |

sowie gepulverter und geglühter Quarzsand als absolut nicht quellfähiges und sorptionsunfähiges Material.

Zur Einhaltung einer annähernd bestimmten Korngröße wurden die Tone durch ein 0,06 mm Maschensieb gesiebt.

## Messungen an natürlichen Tonen

Messungen an lufttrockenen Proben von natürlichem Montmorillonit „Schering" und Kaolin „Schering" ergaben deutliche Unterschiede in den Werten (Abb. 1), wobei die Gerade für den Kaolin nur wenig, die des

[1]) Hersteller: Fa. F. Küstner Nachf. M. Kiessig, Dresden.

[2]) Die meisten Tonmineralien wurden freundlicherweise von Dr. Nitschmann, Porzellanwerk Neuhaus-Schierschnitz, zur Verfügung gestellt.

Montmorillonit deutlich von den Flüssigkeitsgeraden abwich.[1]

Wurden die Proben vor der Messung 3 Std. auf 105 °C erhitzt, so zeigten sich kaum noch

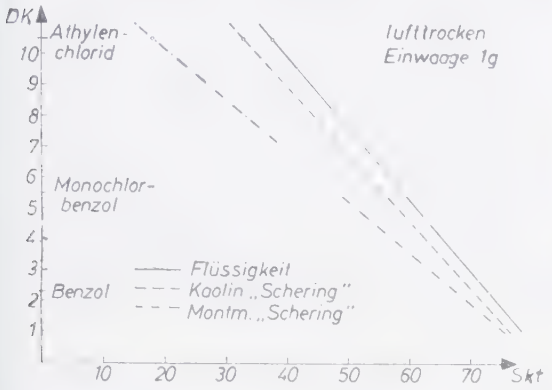



Abb. 1. Meßwerte für Kaolin und Montmorillonit (lufttrocken)

Unterschiede in den Meßwerten, und die Geraden fielen annähernd zusammen (Abb. 2)

Um diese Annahme nachzuprüfen, wurden abgewogene Proben von Montmorillonit „Schering" und Kaolin „Schering" nach dem 3stündigen Erhitzen auf 105 °C in einen Exsikkator gestellt, dessen Boden mit

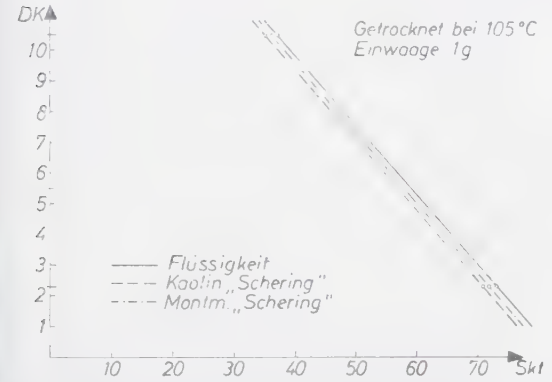



Abb. 2. Zusammenfallen der Meßwerte für Kaolin und Montmorillonit nach vorhergehendem Trocknen

Wasser bedeckt war und in dessen Innern also die Luft mit $H_2O$-Dampf gesättigt war. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 18–20° C konstant gehalten. Nach 16 Std. wurden die Proben herausgenommen, 2 Std. offen an der Luft stehen gelassen und gemessen. Es wurden annähernd die Werte nach Abb. 1 erhalten (Tab. 1).

Die Vermutung war naheliegend, daß die Meßwerte eine Funktion des Feuchtigkeitsgehalts der Quellung der Tonmineralien seien.

Aus der gegenwärtigen Kenntnis über die Struktur der Tonminerale finden die Meßergebnisse eine Erklärung. Bekanntlich weisen die Bentonite auf Grund ihrer Struktur

Tabelle 1
Meßwerte von Kaolin und Bentonit bei verschiedener Vorbehandlung

| | Skalenteile | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | lufttrocken | | Nach Erh. auf 105° C | | Nach 16 Std. Quellen im „Wasserexsikkator" | |
| | Kaol. | Bent. | Kaol. | Bent. | Kaol. | Bent. |
| Benzol | 70,5 | 67,5 | 71,0 | 71,5 | 71,0 | 67,5 |
| Monochlorbenz. | 54,4 | 48,5 | 56,0 | 57,0 | — | — |
| Äthylenchlorid | 32,0 | 18,0 | 35,0 | 36,0 | 32,0 | 17,0 |

ein recht hohes Quellungsvermögen auf, hervorgerufen infolge der Einlagerung von Wasser zwischen die Silikatschichten (15). Diese Fähigkeit der innerkristallinen Quellung ist dagegen bei den Kaolinen in bedeutend schwächerem Maße vorhanden. Infolge der Einlagerung von Wassermolekülen und der damit verbundenen mehr oder weniger intensiven Ausweitung der Schichten wird es auch eine Veränderung der *DK*-Werte ergeben.

Diese Veränderung ist bei den quellfähigen Bentoniten ausgeprägter als bei den Kaolinen und müßte bei überhaupt nicht quellbaren Substanzen gleich Null werden. Messungen an durch ein 0,06 mm Sieb gesiebtem Quarzsand als nicht quellfähiges Material erbrachten für Äthylenchlorid als Immersionsflüssigkeit 36,5 Skalenteile, für Benzol 72. Die Meßwerte entsprachen also erwartungsgemäß denen der reinen Flüssigkeiten.

Wenn auch eine Relation zwischen den Meßwerten und dem Quellungszustand offensichtlich war, mußte allerdings die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die unterschiedlichen Meßwerte ausschließlich infolge einer verschieden starken Adsorption der Immersionsflüssigkeiten durch die Tone hervorgerufen werden.

Derartige Adsorptions- bzw. Verdrängungseinflüsse konnten bereits von Vollmer (13) an großflächigen Stoffen beobachtet werden und spielen zweifellos auch bei den eigenen Messungen eine Rolle. Wenn allerdings derartige Adsorptions- und Verdrängungseinflüsse im vorliegenden Fall auf die Meßwerte einwirken, dann müssen sie auf alle Fälle in Beziehung zum Quellungsgrad der Tonmineralien stehen. Für die vorliegenden Relativmessungen dürfte also durch sie keine Störung zu erwarten sein.

Daß die Meßwerte vom Quellungsgrad der Tonmineralien abhängig waren, ging aus folgender Meßreihe hervor.

Proben von Geisenheimer Bentonit wurden bei 105° C getrocknet, abgewogen (Einwaage 1 g) und in den „Wasserexsikkator" gestellt. Nach bestimmten

Zeiten wurden je zwei Proben entnommen und mit Benzol und Äthylenchlorid gemessen (Tab. 2).

Tabelle 2
Abhängigkeit der Meßwerte von der Quellzeit

| Quellzeit in Stunden | Skalenteile Benzol | Äthylenchlorid |
|---|---|---|
| 0 | 71,0 | 31,5 |
| 1 | 68,0 | 24,0 |
| 2 | 67,5 | 21,5 |
| 7 | 67,0 | 17,0 |
| 16 | 67,0 | 16,0 |
| 24 | 66,5 | 15,0 |
| 36 | 66,5 | 14,5 |
| 72 | 66,0 | 14,0 |
| 84 | 66,0 | 14,0 |

Während anfangs eine deutliche Abnahme der Werte mit wachsender Quellungsdauer zu messen ist, nähern sich schließlich die Quellung und damit auch die Meßzahlen einem Endwert, der sich in vorliegendem Falle praktisch nach 72 Stunden eingestellt hat.

Es war schließlich noch die Frage zu klären, ob das Wasser direkt eine Veränderung verursacht (da infolge der hohen *DK* des Wassers bereits geringe Mengen desselben die Meßwerte in der gefundenen Weise beeinflussen würden) oder indirekt durch die innerkristalline Quellung der Tonmineralien Gegen die erste Annahme sprach von vornherein die Tatsache, daß die Meßflüssigkeiten Benzol, Monochlorbenzol und Äthylenchlorid mit Wasser nicht miteinander mischbar waren. Dennoch wurde zwecks einer Prüfung Äthylenchlorid mit Wasser 3 Stunden intensiv geschüttelt und nach dem Absetzen das Äthylenchlorid gemessen. Es zeigte sich keine merkbare Veränderung des *DK*-Wertes. Somit kann wohl gesagt werden, daß das Wasser nicht direkt die unterschiedlichen Meßwerte hervorruft, sondern indirekt über die innerkristalline Quellung der Tonmineralien, und daß somit die Meßwerte für das Quellungsvermögen und den Quellungszustand angesehen werden können.

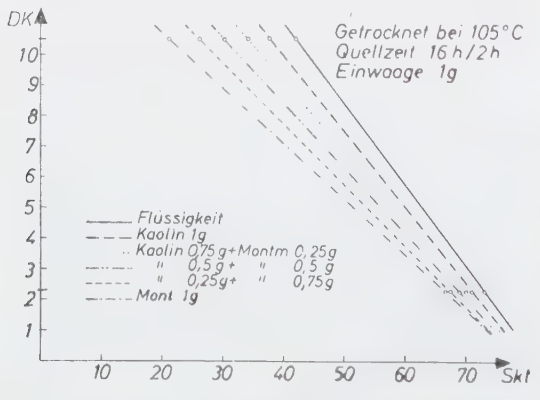



Abb. 3. Meßwerte für Kaolin und Montmorillonit und Kaolin-Montmorillonit-Gemischen

Es mußte erwartet werden, daß Mischungen von hochquellfähigem Bentonit und wenig quellbarem Kaolin sich in ihrem Verhalten zwischen diesen beiden Extremen bewegen und somit auch die Meßwerte zwischen den Bentonit- und Kaolinwerten liegen sollten. Zur Nachprüfung wurde Kaolin und Montmorillonit gemischt und nach 16 Stunden Quellzeit gemessen. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, ergeben sich die erwarteten Zwischenwerte.

Weiterhin wurden sämtliche zur Verfügung stehenden Tonmineralien durchgemessen um festzustellen, ob sich wesentliche Unterschiede in den Meßwerten ergeben. Die Einwaage betrug wie üblich je 1 Gramm. Die Proben wurden zuvor bei 105°C getrocknet und anschließend 16 Stunden der mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3
Meßwerte bei verschiedenen Tonmineralien

| | Meßwerte Benzol | Äthylenchlorid |
|---|---|---|
| Montmorillonit „Schering" | 67,5 | 17,0 |
| Bentonit Geisenheim | 67,0 | 17,0 |
| Bentonit aus Ungarn | 67,5 | 18,0 |
| Bentonit aus China | 67,5 | 15,5 |
| Kaolin „Schering" | 70,0 | 32,5 |
| Kaolin Aue | 71,0 | 33,5 |
| Kaolin Boltze | 70,5 | 32,0 |
| Kaolin Caminau | 69,0 | 31,0 |
| Kaolin Hohburg | 70,0 | 32,0 |
| Kaolin Kemmlitz | 70,0 | 32,0 |
| Kaolin Zettlitz | 69,5 | 31,5 |
| Kaolin China | 70,0 | 29,5 |
| Boltze Ton | 70,0 | 32,0 |
| Luckenauer Ton | 69,5 | 29,0 |
| Wildsteiner Ton | 69,5 | 29,0 |
| Löthainer Steingut | 69,5 | 31,5 |
| Sornziger Erde | 70,0 | 32,0 |
| Schlettauer Erde | 70,0 | 30,5 |

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen innerhalb der Bentonit- und Kaolingruppe die Werte beieinander. Da es sich bei diesen natürlichen Tonmineralen nicht um völlig reine Substanzen gleicher Korngröße handelt, sind mehr oder weniger geringe Abweichungen durchaus verständlich. So weisen einige Kaoline und Tone (Luckenauer Ton, Wildsteiner Ton) bereits nennenswerte Mengen an quellbarem Material (Bentonite) bzw. eine geringere Korngröße auf, was sich durch eine Verringerung der Äthylenchloridwerte bemerkbar macht.

## Messungen an Tonmineralien bei verschiedener Kationenbelegung

Es ist seit langem bekannt, daß die Kationenbelegung von Einfluß auf die Quellung der Tonmineralien ist (16, 17, 18, 19, 20, 21). Für den Fall, daß die dielektrischen Meßwerte in erster Linie eine Funktion des Quellungszustandes der Tonmineralien sind, sollten demnach bei verschiedener Kationenbelegung der Tone unterschiedliche Werte

erhalten werden, die Beziehungen zu denen aufweisen, die nach anderen Methoden erhalten wurden.

Geisenheimer Bentonit und Kaolin „Schering" wurden wie folgt mit Kationen beladen:

Je 10 g des gepulverten Tonminerals wurden mehrfach (3mal) mit 500 ml einer 2 normalen Lösung von KCl, $NH_4Cl$, NaCl, LiCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $MgCl_2$ versetzt und mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Danach wurde gewartet, bis sich die Tone ansetzten, und die Lösung durch destilliertes Wasser ersetzt. Dies geschah so lange, wie sich die Tone noch relativ schnell absetzten und sich die darüber stehende Flüssigkeit abhebern ließ.

Anschließend wurde das letzte Wasser durch Ultrafiltration (Membranfilter, grob) entfernt und der Ton bis zur Chloridfreiheit mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden die Tonmineralien gepulvert und durch ein 0,06 mm Maschensieb gesiebt.

Zur Herstellung des Wasserstofftons wurde die Aufladung mit einer $^1/_{10}$ normalen Salzsäure vorgenommen und sonst wie oben beschrieben verfahren.

Die Meßwerte dieser Reihen sind in Tab. 4 aufgeführt. (Mittelwerte, wobei die Abweichungen maximal $\pm$ 1 Skalenteile betrugen.)

Falle, nur bis zu mäßigen Graden verläuft, zumindest aber nicht in einem Wasserüberschuß stattfindet. Eine eindeutige Zuordnung zu den Hydratationszahlen der betreffenden Kationen läßt sich jedoch nicht treffen, was vielleicht mit daran liegt, daß die Bestimmung der Hydratationszahlen nicht immer ganz willkürfrei durchgeführt werden kann.

Schließlich ist es auch denkbar, daß infolge einer unterschiedlichen Kationenbelegung eine unterschiedliche Polarisierbarkeit der Tonmineralien und damit auch eine gewisse Beeinflussung der Meßwerte unabhängig von der Quellung zustande kommt, obwohl dieser Effekt sicherlich geringer sein dürfte.

Trotz dieser Unsicherheit kann doch wohl gesagt werden, daß auch bei den dielektrischen Quellungsmessungen eine Abhängigkeit der Quellung von der Kationenbelegung und der Hydratationszahl derselben festzustellen ist.

Auffällig ist das Verhalten des Wasserstofftons, der sehr niedrige, teilweise die niedrigsten Quellwerte (hohe Skalenwerte) zeigte, und damit nicht mit anderen Messungen in Einklang zu bringen war.

Tabelle 4

Meßwerte bei verschiedener Kationenbelegung
Einwaage: je 1 Gramm. Bei 105° C getrocknet. Quellzeit 16 Std.

| | | Skalenwerte Benzol | Skalenwerte Äthylenchlorid | | | Skalenwerte Benzol | Skalenwerte Äthylenchlorid |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaolin „Schering" | $H^+$ | 72,0 | 35,5 | Bentonit Geisenheim | $H^+$ | 68,5 | 23,5 |
| | $K^+$ | 72,0 | 36,0 | | $K^+$ | 69,0 | 23,5 |
| | $NH_4^+$ | 71,5 | 35,5 | | $NH_4^+$ | 68,5 | 23,0 |
| | $Na^+$ | 70,5 | 32,0 | | $Na^+$ | 67,5 | 19,0 |
| | $Li^+$ | 70,5 | 32,5 | | $Li^+$ | 67,5 | 19,5 |
| | $Ca^{++}$ | 70,5 | 32,5 | | $Ca^{++}$ | 68,0 | 19,5 |
| | $Ba^{++}$ | 71,5 | 35,0 | | $Ba^{++}$ | 68,0 | 21,5 |
| | $Sr^{++}$ | 71,0 | 33,0 | | $Sr^{++}$ | 67,5 | 19,0 |
| | $Mg^{++}$ | 70,0 | 32,5 | | $Mg^{++}$ | 67,5 | 19,0 |
| | natürlich | 70,0 | 32,5 | | natürlich | 67,5 | 18,5 |

Es zeigt sich, daß sie in charakteristischer Weise von der Art der sorbierten Kationen abhängen. Ordnet man die Kationen – getrennt nach ihrer Wertigkeit – mit zunehmender Quellung der Tonmineralien, so ergeben sich folgende Reihen:

Kaolin „Schering": $K < H \leqq NH_4 < Li \leqq Na$
$Ba < Sr \leqq Ca \leqq Mg$

Bentonit Geisenheim: $H \leqq K < NH_4 < Li \leqq Na$
$Ba < Ca < Sr \leqq Mg$

Diese Reihen sind teilweise auch schon im Verlaufe anderer Arbeiten nach anderen Methoden erhalten wurden, stehen in gewisser Beziehung zu den Hydratationszahlen der betreffenden Kationen und zeigen daher Ähnlichkeiten mit der lyotropen Reihe (Hofmeistersche Ionenreihe).

Wie schon Hofmann und Hausdorf (19) gezeigt haben, wird man diese Beziehung dann erwarten dürfen, wenn die innerkristalline Quellung, wie im vorliegenden

Da die Annahme berechtigt erschien, daß durch die Behandlung des Tones mit der $n/10$ normalen Salzsäure bereits eine irreversible Veränderung des Gittergefüges der Tone eintritt, wurde bei einer Bentonit- und Kaolinprobe die Aufladung mit Wasserstoffionen mit einer 0,05 normalen Salzsäure vorgenommen. Aber auch hier ergab sich der gleiche Meßwert. Allerdings konnten Hofmann und Hausdorf (19) zeigen, daß bereits bei sehr niedriger Wasserstoffaktivität eine beginnende Auflösung des Gitters festzustellen ist, weshalb sie das Arbeiten mit einem Wasserstoffton als äußerst problematisch ansahen. Inwieweit dadurch der Meßwert bzw. inwieweit tatsächlich eine sehr geringe Quellung oder eine Veränderung der Depolarisierbarkeit infolge der Belegung durch die Wasserstoffionen zustande kommt, wurde nicht nachgeprüft.

### Untersuchungen über den Einfluß eines vorhergehenden Erhitzens auf die Meßwerte

Es wurde weiterhin geprüft, ob ein vorhergehendes Erhitzen der Tone die anschließend gemessenen Quellwerte beeinflußt.

Tabelle 5

Einfluß der Temperatur auf die Meßwerte

(Von den Zahlenpaaren bezeichnet die erste Zahl den Meßwert bei Benzol als Immersionsflüssigkeit, die zweite bei Äthylenchlorid)

| | im Vakuum getrocknet | bei 105°C erh. | 200°C 3 Std. | 400°C 3 Std. | 600°C 3 Std. |
|---|---|---|---|---|---|
| Geisenheimer Bentonit | 67,5–17,0 | 67,0–17,0 | 70,0–22,5 | 70,5–29,0 | 71,0–33,5 |
| Boltze Kaolin | 70,5–32,0 | 70,5–32,0 | 72,0–34,0 | 73,0–36,5 | 73,0–37,0 |

Um den Einfluß der vorhergehenden Trocknung der Proben auf 105°C festzustellen, wurde eine Reihe von Proben (Kaolin „Schering" und Bentonit Geisenheim, natürlich, und bei verschiedener Kationenbelegung) im Vakuum über wasserfreiem $CaCl_2$ getrocknet und anschließend der Quellung ausgesetzt. Es ergaben sich keine nennenswerten Veränderungen der Meßwerte gegenüber den bei 105°C getrockneten Proben.

Erwartungsgemäß wurden bei Erhitzen auf höhere Temperaturen bei der nachfolgenden Quellung die ursprünglichen Werte nicht mehr erreicht (Tab. 5), was auf eine zunehmende irreversible Veränderung des Kristallgitters bei den Tonen zurückzuführen ist.

Herr Oehme, Jena, und Herr Dr. Nitschmann, Neuhaus-Schiernitz, brachten der Arbeit reges Interesse entgegen, wofür ihnen an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

*Zusammenfassung*

Verschiedene Bentonite und Kaoline werden dielektrisch gemessen, wobei das Prinzip der Immersionsmethode angewandt wird. Obwohl infolge von Adsorptions- und Verdrängungserscheinungen der Tonmineralien keine absoluten *DK*-Werte erhalten werden, ergeben sich doch für die Bentonite und Kaoline unterschiedliche und typische Skalenwerte, die als Funktion der verschiedenen intensiven innerkristallinen Quellung angesprochen werden können. Die Meßwerte sind gut reproduzierbar und leicht zu erhalten.

Es wurden Messungen an Tonen mit verschiedener Kationenbelegung durchgeführt. Auch hier ergeben sich Veränderungen bei den Meßwerten, die eine gewisse Beziehung zu den Hydratationszahlen der Kationen aufweisen.

Wurden die Proben vor dem Quellvorgang höher erhitzt, so nahmen die Meßwerte (Quellwerte) infolge irreversibler Gitterveränderungen deutlich ab.

*Schrifttum*

1) Ebert, L., Angew. Chemie **47**, 305 (1935).
2) Spauszus, S., Ztschr. Pfl. Düng. u. Bodenk. **70**, 23 (1955).
3) Knoke, S., Z. Elektrochem. **43**, 749 (1937).
4) Shilenkow, I., I. Perski, L, Fedofowa, Kolloid- J. **3**, 537 (1937).
5) Shilenkow, I., Kolloid. J. **4**, 473 (1938).
6) Straiton und Tolbert, J. Franklin Inst. **13**, 246 (1948).
7) Deeg, E. und O. Huber, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 261 (1955).
8) Deeg, E. und O. Huber, Naturwiss. **42**, 507 (1955).
9) De Keyser, W., Ann. Mines Belgique **40**, 357 (1939).
10) Oehme, F., Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten (Leipzig 1953).
11) Starke, H., Verh. Dtsch.-physik. Ges. **15**, 69 (1896).
12) Schmidt, W., Ann. Phys. **64**, 713 (1921).
13) Vollmer, H., Z. Elektrochem. **50**, 150 (1944).
14) Oehme, F., Z. Naturforschg. **10b** 725 (1955).
15) Hofmann, U., Angew. Chemie **68**, 53 (1956).
16) Thomas, M. D., Soil Sci. **25**, 485 (1928).
17) Kuron, H., Kolloid-Beih. **36**, 219 (1923).
18) Hendricks, S. B., R. A. Alexander, und L. T. Nelson, J. Am. chem. Soc. **62**, 1457 (1940).
19) Hofmann, U. und A. Hausdorf, Kolloid-Z., **110**, 1 (1945).
20) Bower, C. A. und F. B. Gschwend, Proc. Sci. **16**, 342 (1952).
21) Jasmund, K., Die silicatischen Tonminerale (Weinheim 1955).

*Aus dem Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt*

# Morphologische Analyse der Bodenkörper im System Bleinitratlösung Natronlauge

**[Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe. II (1)]**

*Von H. W. Kohlschütter und W. Hierse*

*Mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen*

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

## 1. Formeigenschaften kristallisierter Hydroxysalze

Das Schwergewicht der Untersuchungen über feste Hydroxysalze zweiwertiger Metalle lag bisher bei den Elementen

| 12 | 20 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 48 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg | Ca | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Cd |

Durch die Mitteilungen von W. Feitknecht (2) ist bekannt geworden, daß die folgenden Methoden zur Aufklärung dieser großen Klasse von Verbindungen benutzt werden:

Verfolgung der Bildungsreaktionen. *Bestimmung der Formeigenschaften,* der Zusammensetzung und der Be-

ständigkeitsbereiche. Verfolgung der Umsetzungsreaktionen fest I → fest II, an denen Hydroxysalze bzw. Hydroxyde beteiligt sind. Bestimmung der Kristallstrukturen.

Für die (vollständig bzw. unvollständig) bestimmten Kristallstrukturen ist ein Schema entwickelt worden, nach dem sich die mannigfachen Strukturen formal aus dem idealen Schichtgittertyp C 6 ableiten lassen. In diesem Schema erscheinen

Raumgitter (*G*), Einfachschichtgitter (*EN*), Doppelschichtgitter (*DN*) mit den zugehörigen Untergruppen.

Das insgesamt bekannte Tatsachenmaterial hat die Formulierung einiger *Regeln* erlaubt, die sich beziehen auf den Zusammenhang zwischen

a) Zusammensetzung und Strukturtyp
b) Strukturtyp und Formeigenschaften.

Ein Beispiel für a) enthält Tab. 1, ein Beispiel für b) Tab. 2.

Tabelle 1
Zusammensetzung und Strukturtyp bei gleichbleibendem Kation und Säurerest, jedoch bei wechselndem Basizitätsgrad (Auszug)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Basizitätsgrad (betrifft Zusammensetzung) | gering | → mittel | → hoch |
| Strukturtyp | *G* | → *EN* | → *DN* |
| Homogenitätsbereich (wechselnde Zusammensetzung bei gleicher Struktur) | kleiner | ——— | → größer |

Tabelle 2
Strukturtyp und Formeigenschaften bei Einfachschichtgittern (Auszug)

| Strukturtyp | Schichtgitter[1]) (hex.) | Abnahme der Schichtgitterstruktur in Richtung Kettenstruktur | Raumgitterstruktur |
|---|---|---|---|
| Formeigenschaften | hex. Blättchen (auch hex. Aggregate) | lange dünne Blättchen bis Nadeln | bevorzugt gleichachsig |

Innerhalb der Strukturgruppe *DN* sind die Beziehungen zwischen Strukturtyp und Formeigenschaften mannigfaltiger und deshalb unbestimmter. Hier sind größere Unterschiede des Ordnungsgrades möglich. Produkte schneller und langsamer Bildung können sich nicht nur durch Teilchengrößen und -formen, sondern auch durch den Ordnungsgrad ihres Gitters stark unterscheiden.

Durch die Tab. 1 und 2 sollen keine Einzelheiten dargestellt werden. Es soll nur daran erinnert werden, daß Stoffe mit Schichtgitterstruktur sehr ausgesprochene Formeigenschaften haben und deshalb morphologische Analysen sehr erleichtern können.

Es gibt noch einige andere Erfahrungen (2), die etwas verallgemeinert werden dürfen und gerade im Rahmen dieser Untersuchung beachtet werden müssen. Z. B.:

Bei Änderungen der Anionen (Säurereste) in solchen Hydroxysalzen, die in das aus dem C 6-Typ abgeleitete Strukturschema eingeordnet werden können, geht der allgemeine Charakter dieser großen Verbindungsgruppe nicht verloren. Übergänge von Anionen niederer zu höherer Wertigkeit begünstigen Strukturänderungen in Richtung $DN \rightarrow EN \rightarrow G$. Übergänge von kleineren zu größeren Anionen begünstigen Strukturänderungen in Richtung $G \rightarrow EN \rightarrow DN$.

Hydroxyde und Hydroxysalze der obengenannten zweiwertigen Metalle (Mg bis Cd) stehen in naher struktureller Beziehung. Mit Ausnahmen bei Cu und Zn kristallisieren die Hydroxyde im C 6-Typ. Aber viele Hydroxysalze auch dieser beiden Metalle lassen sich auf den C 6-Typ zurückführen.

In der bisherigen Strukturdiskussion wurde hervorgehoben der Einfluß der Ionenradien und der Außenelektronen. Z. B.:

Für die Hydroxyde der Metalle Mg bis Cd liegt der Wert des Radienverhältnisses $r_{Me^{++}}/r_{OH^-}$ zwischen 0,51 und 0,73. Dem entspricht die Koordinationszahl 6 in den Schichtgittern (Ausnahmen Cu und Zn).

Bei dieser Art der Strukturdiskussion können die Bleiverbindungen nicht unmittelbar angeschlossen werden:

82 Pb: $r_{Pb^{++}}/r_{OH^-} = 0{,}89$, Außenelektronen 18 + 2.

Dagegen entsprechen die Formeigenschaften einiger Hydroxysalze des Bleis den bisher bei den anderen Metallen gewonnenen Erfahrungen.

Da in jedem Falle die Beschreibung der Formeigenschaften fester Hydroxysalze ein wichtiger Teil in der Gesamtbeschreibung dieser Verbindungen ist, wurden die Formeigenschaften der Bodenkörper im System Bleinitratlösung/Natronlauge eingehend untersucht. Bei der fortlaufenden Zugabe von Natronlauge zu vorgelegter Bleinitratlösung entstehen zuerst nieder-, später höherbasische Bleinitrate. D. h. es wird ein Beispiel analog Tabelle 1 verwirklicht, in dem Kation ($Pb^{++}$) und Anion ($NO_3^-$) gleichbleiben, der Basizitätsgrad wechselt.

## 2. Potentiometrische Titration

Art und Zahl der Unstetigkeiten in den $p_H$-Kurven hängen ab von der Konzentration des Systems (Abb. 1).

Bei jeder Titration hatten die Bleinitratlösung und die Natronlauge gleiche Konzentrationen. a) 0,01-*n*, b) 0,1-*n*, c) 1,0-*n*.

Wird Bleinitratlösung vorgelegt und Natronlauge ccm-weise zugesetzt, dann stellen sich mit 0,01-*n* Lö-

[1]) Wenn die Symmetrie als Folge von Verschiebungen oder Verdrehungen der Hauptschichten ($Me^{++}$, $OH^-$) abnimmt, dann nimmt auch die Symmetrie der Teilchenformen ab.

sungen die $p_H$-Werte über den ganzen Bereich der Titration (OH/Pb = 0 bis 2) schnell ein (< 3 Minuten). Mit 0,1-*n* Lösungen ist die Einstellung im mittleren Bereich der Titration (OH/Pb = 1,4 bis 1,6) deutlich verzögert. Mit 1,0-*n* Lösungen erfolgt die Einstellung wieder über den ganzen Bereich der Titration ziemlich schnell. Die Reproduzierbarkeit der Einzelwerte ist bei den 0,01-*n* Lösungen besser als bei den konzentrierteren Lösungen. Zusätze von Kaliumnitrat veränderten die Lage der Unstetigkeiten nicht.

Der Vergleich mit anderen Messungen wird durch Tab. 3 erleichtert.

Tabelle 3

Unstetigkeiten ($p_H$-Sprünge) in Titrationskurven für das System Bleinitratlösung/Natronlauge

| Konzentration der Lösungen | Unstetigkeit bei OH/Pb | Messungen von |
|---|---|---|
| 0,02 *m* $Pb(NO_3)_2$ | | |
| 0,1-*n* NaOH | — | Britton (3) |
| | — | |
| | 1,65 | |
| 0,1-*n* $Pb(NO_3)_2$ | | |
| 1,0-*n* NaOH | 0,9 | Pauley und |
| | 1,4 | Testermann (4) |
| | 1,7 | |
| 0,01-*n* $Pb(NO_3)_2$ | | |
| 0,01-*n* NaOH | — | Hierse |
| | — | |
| | 1,66 | |
| 0,1-*n* $Pb(NO_3)_2$ | | |
| 0,1-*n* NaOH | — | Hierse |
| | 1,43 | |
| | 1,66 | |
| 1,0-*n* $Pb(NO_3)_2$ | | |
| 1,0-*n* NaOH | 1,0 | Hierse |
| | 1,43 | |
| | 1,66 | |

Aus diesen Messungen folgt, daß während der Titration von OH/Pb = 0 bis 2 nicht nur ein und derselbe Bodenkörper in zunehmender Menge gebildet wird. Ein bei geringerem Laugezusatz entstehender Bodenkörper wandelt sich bei weiterem Laugezusatz in Bodenkörper anderer Zusammensetzung um. In allen solchen Fällen kann die Zusammensetzung der Bodenkörper nicht unmittelbar aus den Unstetigkeiten in der Titrationskurve abgelesen werden. *Die Titrationskurve liefert aber die Orientierung dafür, an welchem Punkt des Systems (OH/Pb für Lösung + Bodenkörper) morphologische und chemische Analysen der Bodenkörper ausgeführt werden müssen.*

### 3. Formeigenschaften der Bodenkörper

Bodenkörper, die bei der Titration mit 0,1-*n* bzw. 1,0-*n* Lösungen entstanden, waren einer einfachen morphologischen Analyse nicht zugänglich. Sie enthielten komplizierte, außerdem mit Elektronen nicht genügend durchstrahlbare Aggregate. Diese konnten auch durch nachträgliche Verdünnung der Suspension nicht entwirrt werden.

Bei der Titration mit 0,01-*n* Lösungen konnte den Punkten der Titrationskurve ohne nachträgliche Verdünnung der Suspension reproduzierbare und auswertbare elektronenmikroskopische Befunde zugeordnet werden.

Eingestellt wurden:

a) Durch fortlaufende Titration *mit vorgelegter Bleinitratlösung* (wie bei den Aufnahmen der Titrationskurven in Abb. 1) im System Lösung + Bodenkörper die Punkte

OH/Pb = 0,60 0,80 1,40 1,60 1,80.

(Dabei wurden aus einem und demselben Ansatz und ohne längere Unterbrechung der Titration Proben bei den genannten Punkten entnommen.)

b) In immer neuen, aber gleichartigen Ansätzen durch schnellen Zufluß von Natronlauge zu vorgelegter Bleinitratlösung und jeweils unter guter Rührung die Punkte

OH/Pb = 0,80 1,20 1,60 1,80.

(Bei dieser sog. Punkttitration wurden die Punkte für die Probenahme in kürzeren Zeiten erreicht; sonst war das Verfahren mit a) vergleichbar. Dieselben Punkte wurden auch eingestellt durch Punkttitration in umgekehrter Richtung, d. h. *mit vorgelegter Natronlauge.*)

c) Durch fortlaufende Titration *mit vorgelegter Natronlauge die Punkte*

HO/Pb = 10 5,5 3,3 2,4 2,0.

Formeigenschaften der entstandenen Bodenkörper lassen sich nur zum kleineren Teil mit Zahlenangaben beschreiben (z. B. Teilchengrößen, Symmetrieelemente). Wichtiger sind hier qualitative Angaben über den Habitus der abgrenzbaren Teilchen und ihrer Aggregate. Es wurde durch Serienaufnahmen ermittelt. Mit den OH/Pb-Werten für das

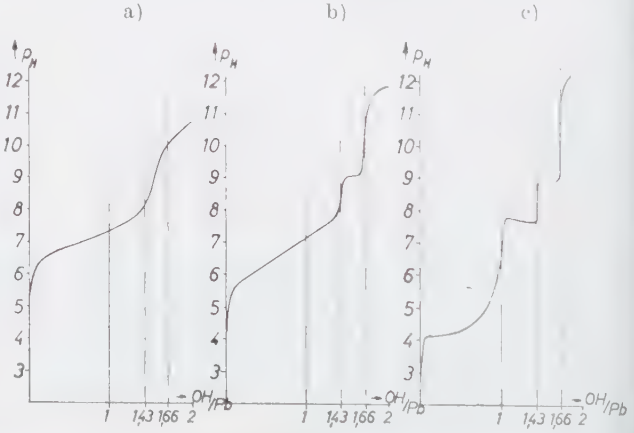



Abb. 1.
Titrationskurven für das System Bleinitratlösung/Natronlauge

System Lösung + Bodenkörper und mit den typischen Einzelaufnahmen wurden „morphologische Spektren" zusammengestellt, aus denen die Abhängigkeit der Formeigenschaften von den Bildungsbedingungen der Bodenkörper eindeutig abgelesen werden konnten.

Da die Titrationskurven (Abb. 1) angenähert Gleichgewichtskurven sind und da die Titration mit vorgelegter Bleinitratlösung oder umgekehrt mit vorgelegter Natronlauge das Verfahren zur Herstellung der Bodenkörper war, konnte erwartet werden, daß die *wesentlichen* Formeigenschaften der Bodenkörper unabhängig von der Titrationsrichtung seien. Dies wurde auch tatsächlich gefunden.

Als „wesentlich" werden in dieser Untersuchung diejenigen Formeigenschaften bezeichnet, die Antworten zu den folgenden Fragen liefern:

Ist der Bodenkörper ein aus dem freien Lösungsraum gefälltes Produkt?

Ist der Bodenkörper durch nachträgliche Umwandlung eines festen Reaktionsproduktes entstanden?

Bestehen Beziehungen zwischen den Formeigenschaften des Bodenkörpers zu bekannten Formeigenschaften von Hydroxyden bzw. Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle?

Tab. 4 enthält eine abgekürzte Zusammenstellung der Beobachtungen. Die Abb. 2, 3 und 4 veranschaulichen drei wichtige Abschnitte bei der Bildung und Umwandlung der Bodenkörper.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Formeigenschaften der Bodenkörper von OH/Pb-Werten des Systems Lösung + Bodenkörper (Auszug)

| OH/Pb | Formeigenschaften |
|---|---|
| 0,4 bis 0,8 | scharf begrenzte Einzelkristalle dicke hexagonale Tafeln Zwillingsbildungen (Aggregate) mit 6-zähliger Symmetrieachse |
| 1,2 | sekundäre Einwirkung der Lösung auf die primär gebildeten dicken Einzelkristalle bzw. deren Aggregate |
| 1,6 | geringe Neubildung fester Substanz im Raum bzw. in der Grenzflächenzone der primär gebildeten Einzelkristalle und deren Aggregate (sehr dünne Schichten) |
| 1,8 | überwiegend Neubildung fester Substanz (sehr dünne Schichten), daneben feinstes Granulat sehr kleiner Teilchen in sehr geringer Menge |
| 2,0<br>2,4<br>3,3<br>5,5 | dünne Blättchen<br>Übergänge zwischen etwas dickeren Blättchen mit scharfer hexagonaler Begrenzung zu dünneren Blättchen mit abgerundeten Kanten und Ecken |
| 10,0 | sehr große und sehr dünne Blättchen mit hexagonaler Begrenzung (abgerundete Kanten und Ecken) |

Das *Größenverhältnis* der Teilchen in den Abb. 2, 3 und 4 macht Abb. 5 anschaulich. Die äußerst dünnen, abgerundeten Blättchen,

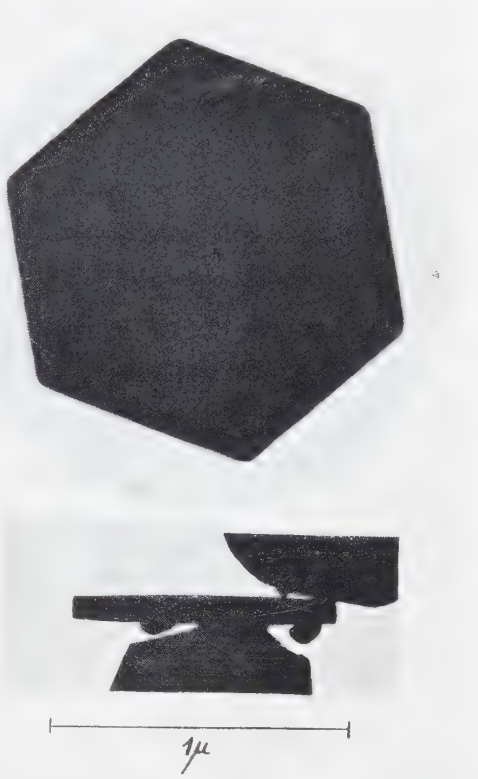



Abb. 2. OH/Pb des Systems Lösung + Bodenkörper 0,4 bis 0,8. Primäre Fällung aus Lösung (Aufsicht und Querschnitt)

die sich bei OH/Pb = 10 (Natronlauge vorgelegt) gebildet hatten, waren etwa zehnmal größer als die scharf begrenzten und dicken Tafeln, die sich bei OH/Pb = 0,4 bis 0,8 gebildet hatten. Das bedeutet: Die großen dünnen Blättchen sind nicht durch den Umbau eines primären Niederschlages nach fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II entstanden. Sie erscheinen selbst als primäre Fällung aus Lösung. *In ihnen sind die Wachstumsrichtungen in der Ebene ganz extrem bevorzugt.* Auf Grund der stofflichen Bedingungen, unter denen sie entstanden, können sie aufgefaßt werden als Hydrolyseprodukte löslicher Bleiverbindungen. Man kommt bei der Herstellung dieser Teilchen formal von der Seite der Plumbite.

Bodenkörper, die sich bei den Punkten OH/Pb des Systems Lösung + Bodenkörper = 0,8 1,20 1,60 2,40 gebildet hatten, wurden 5 Monate unter Ausschluß von $CO_2$ bei 20° unter ihrer Mutterlauge gehalten. In dieser

Zeit änderten sich ihre wesentlichen Formeigenschaften nicht. Die beschriebenen elektronenmikroskopischen Befunde sind also charakteristisch für die Bildung bei der Titration. Sie wurden nicht durch umfangreiche Alterungsvorgänge hervorgerufen.

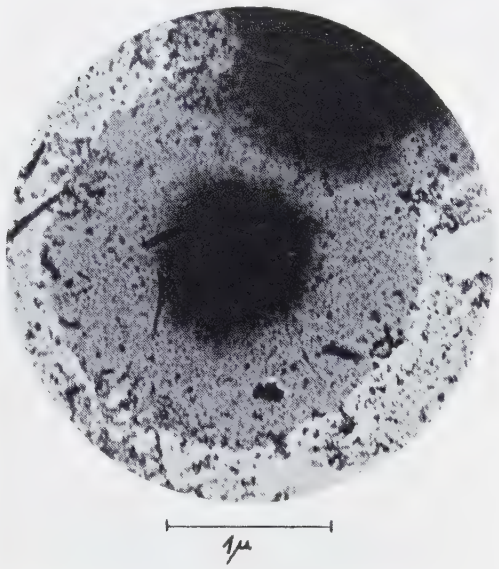



Abb. 3. OH/Pb des Systems Lösung + Bodenkörper = 1,8. Sekundäre Bildung fester Substanz nach fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II

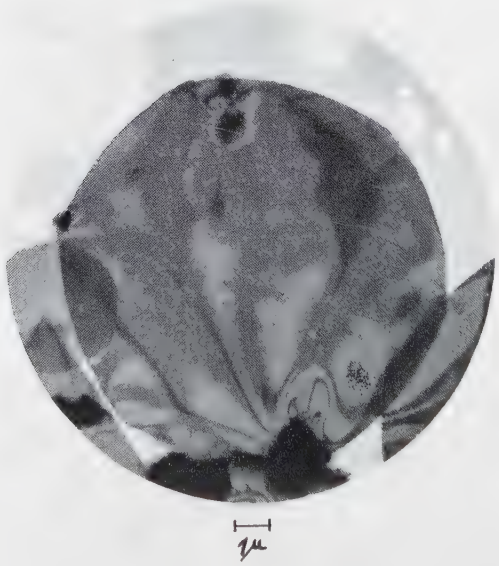



Abb. 4. OH/Pb des Systems Lösung + Bodenkörper = 10. Natronlauge vorgelegt. Primäre Fällung aus Lösung

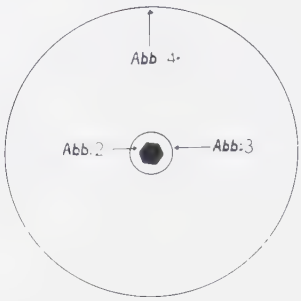



Abb. 5.
Größenverhältnis der Teilchen in den Abb. 2, 3, 4

## 4. Chemische Analyse der Bodenkörper

J. L. Pauley und M. K. Testermann (4) analysierten die Bodenkörper, die bei der Titration 0,1-*n* Bleinitratlösung mit 1,0-*n* Natronlauge entstanden waren. Sie schlossen aus ihren Analysendaten (Pb-, $NO_3$-, OH-Gehalt) auf die Verbindungen

$$\text{I} \quad Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2 \quad \text{und}$$
$$\text{II} \quad Pb(NO_3)_2 \cdot 5\, Pb(OH)_2 .$$

Mit Hinweis auf Löslichkeitsuntersuchungen und auf die Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung in der Titrationskurve bezeichneten sie den Übergang von I zu II bereits als „solid-to-solution-to-solidreaction" [= fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II] .Die morphologische Analyse der Bodenkörper im Abschnitt 3 läßt diesen Reaktionstyp *unmittelbar* erkennen.

Da die Titrationskurven für 0,01-*n* Lösungen und für 0,1-*n* bzw. 1,0-*n* Lösungen verschieden sind (Abb. 1), dürfen die Analysedaten von J. L. Pauley und M. K. Testermann nicht ohne Einschränkung auf die Bodenkörper übertragen werden, deren morphologische Analyse im Abschnitt 3 beschrieben wurde. Mit Sicherheit ist der primäre Bodenkörper ein Hydroxysalz geringerer, der sekundäre Bodenkörper ein Hydroxysalz höherer Basizität. Es kann lediglich die Frage offen bleiben, ob im verdünnteren System die Bildung des primären Bodenkörpers schärfer von der Bildung des sekundären Bodenkörpers abgesetzt ist.

Die elektronenmikroskopischen Befunde erlauben eine kritische Stellungnahme zu der Auswertbarkeit chemischer Analysen. Die Voraussetzungen für eindeutige Analysenwerte sind

*günstig* zu Beginn der Titration (OH/Pb bis ca. 0,8), Bodenkörper morphologisch einheitlich, $NO_3$-Gehalt hoch (Beispiel Abb. 2);

*ungünstig* im weiteren Verlauf der Titration (OH/Pb ca. 1 bis 2), Bodenkörper morphologisch uneinheitlich, $NO_3$-Gehalt stark abnehmend (Beispiel Abb. 3).

Dies zeigte sich auch schon bei den Analysendaten von J. L. Pauley und M. K. Testermann.

Die chemische Analyse der Bodenkörper gehört zu den Methoden, die Mittelwerte für makroskopische Präparate liefern. Die morphologische Analyse beschreibt Einzelteilchen. Sie liefert andere Aussagen als die chemische Analyse. Sie ist aber von der Möglichkeit, einheitliche Präparate herzustellen, unabhängig.

## 5. Weitere Untersuchungen an makroskopischen Präparaten

*Sedimentationsvolumen und Sedimentationsgeschwindigkeit*: Hier fällt eine Schwierigkeit fort, die bei der Vorbereitung makroskopischer Präparate für *direkte* chemische Analyse besteht. Die Bodenkörper müssen nicht von der Lösung abgetrennt, nicht ausgewaschen und nicht getrocknet werden. Mit 1,0-*n* Lösungen (Bleinitratlösung vorgelegt) wurden durch Punkttitration hergestellt die Systeme

OH Pb 0,4 0,8 1,2 1,4 1,52 2,0.

Diese Systeme wurden 1 Monat bei 20° C gehalten. Dann wurde in geschlossenen Meßzylindern das Sedimentationsvolumen in ccm und die Sedimentationsgeschwindigkeit der Bodenkörper in der Mutterlauge gemessen. Als Maß für die relative Sedimentationsgeschwindigkeit diente die Zeit, in der die Grenzlinie zwischen Suspension und klarer Lösung 10 ml der Flüssigkeitssäule durchlief. Auf Grund der formalen Stöchiometrie $Pb^{++} + 2\ OH^- \rightarrow Pb(OH)_2$ hätte die Menge des Niederschlags und damit sein Sedimentationsvolumen über den Bereich OH/Pb = 0 bis 2 stetig zunehmen müssen. Tatsächlich erreichte das Sedimentationsvolumen für den Bereich OH/Pb = 1,2 bis 1,4 ein *Maximum*. Es fiel im Bereich OH/Pb = 1,4 bis 2,0 wieder ab. Im Bereich OH/Pb = 1,2 bis 1,4 waren die Bodenkörper besonders locker. Dementsprechend war auch ihre Sedimentationsgeschwindigkeit besonders gering.

*Qualitative Analyse mit Debye-Scherrer-Diagrammen*: Die Bodenkörper wurden wieder durch Punkttitration mit vorgelegter Bleinitratlösung hergestellt und dann (unter Ausschluß von $CO_2$) scharf von der Lösung abgesaugt. Anschließend wurden sie entweder mit Wasser ausgewaschen oder mit Azeton-Äther getrocknet oder nur mit Azeton-Äther getrocknet oder nur über Kalziumchlorid/Natronkalk getrocknet. Sie lieferten zwei unterschiedliche Diagramme *A* und *B*. Einflüsse der Konzentration der Lösungen bei der Fällung und der Trocknungsart auf die Diagramme der Bodenkörper wurden bei diesem einfachen Verfahren nicht erkannt. In einer anderen Versuchsreihe wurden Bodenkörper mit 1,0-*n* Lösungen hergestellt, bei 20° C einen Monat unter der Mutterlauge gehalten und dann erst aufgearbeitet. Auch diese Präparate lieferten wieder die Diagramme *A* und *B* und zwar nach der Fällung bei

| | |
|---|---|
| OH/Pb 0,8 | *A* (ziemlich scharf) |
| 1,2 | *A* (unscharf, linienärmer) *B* (Andeutung) |
| 1,5 ···· 2,0 | *B* (ziemlich scharf) *A* (immer noch erkennbar) |

*Verfärbung getrockneter Präparate*: Bodenkörper, die durch Punkttitration mit vorgelegter Bleinitratlösung bis zu OH/Pb = 0,4, 0,8, 1,2, 1,4 1,5 2,0 gefällt worden waren, wurden isoliert und getrocknet. Sie waren unmittelbar nach der Herstellung rein weiß und blieben auch über lange Zeiten rein weiß. Nur der Bodenkörper aus dem System OH/Pb = 2,0 verfärbte sich. Schon nach einem Tag enthielt er rote Punkte an der Oberfläche. In längeren Zeiten färbte sich das ganze Präparat rötlich. Nachdem sich die

Tabelle 5

Beziehungen zwischen Eigenschaften makroskopischer Präparate und elektronenmikroskopischen Befunden
OH/Pb: für das System Lösung + Bodenkörper. 1: elektronenmikroskopischer Befund. 2: Debye-Scherrer-Diagramme. 3: Sendimentationsvolumen. 4: Sedimentationsgeschwindigkeit.

| OH/Pb | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| 0 bis etwa 0,8 | fest I<br>dicke hexagonale Tafeln | *A*<br>ziemlich scharf | klein | groß |
| etwa 0,8 bis 1,4 | Beginn der Umwandlung<br>fest I — → fest II | *A* + *B*<br>unscharf | groß | klein |
| etwa 1,4 bis 2 | überwiegend fest II,<br>dünne Blättchen | *B* ziemlich scharf,<br>*A* immer noch erkennbar | kleiner | größer |

rote Farbe vertieft hatte, waren neben roten Bereichen auch gelbe Bereiche zu erkennen (6).

Eine Entscheidung, ob fest II eine einzelne oder mehr als eine Verbindung enthält, konnte durch morphologische Analyse nicht getroffen werden.

### 6. Vergleich der Bodenkörper des Systems Bleinitratlösung/Natronlauge mit dem Reaktionsprodukt des Systems Bleioxyd/Wasser

Aus den Abschnitten 1 bis 5 folgt:

Die wesentlichen Formeigenschaften der Bodenkörper des Systems Bleinitratlösung/Natronlauge entsprechen einer der Regeln, die für Hydroxysalze zweiwertiger Metalle (Mg bis Cd) gelten. D. h. mit zunehmendem Basizitätsgrad tritt – bei gleichbleibendem Kation und Säurerest – die Tendenz zur Bildung planarer Teilchen mit extrem bevorzugten Wachstumsrichtungen in der Ebene immer stärker hervor. Das sind Formeigenschaften, die bei Hydroxysalzen mit bekannter Struktur auf Strukturänderungen in der Richtung $G \rightarrow EN \rightarrow DN$ beruhen.

Gefunden wurden für die Bodenkörper im Bereich des Systems Lösung + Bodenkörper OH/Pb = 0 bis 2 die Beziehungen:

| Basizitätsgrad | gering ——→ hoch |
|---|---|
| $NO_3$-Gehalt | größer ——→ kleiner |
| Habitus der Teilchen | dicke, scharf begrenzte hex. Taf. (auch *c*-Achse als Wachstumsrichtung) | sehr dünne unscharf begrenzte Blättchen (mit extrem bevorzugten Wachstumsrichtungen in der Ebene der *a*- und *b*-Achsen) |

Getrocknete Bodenkörper, die auf Grund ihrer Bildungsbedingungen $NO_3$-arm sind und reinem „Hydroxyd" nahestehen, spalten im Gegensatz zu $NO_3$-reicheren Bodenkörpern Wasser ab und gehen bei 20° C langsam in Oxyd über. In Bezug auf diese Alterung übt der $NO_3$-Gehalt der Bodenkörper eine stabilisierende Wirkung aus.

Die Untersuchung des Reaktionsproduktes im System Bleioxyd/Wasser (7) hatte ergeben:

Im ersten Abschnitt der Umsetzung entsteht eine durch systemfremde Anionen (Beispiel $CO_3^{--}$ aus $CO_2$ + Wasser) stabilisierte Verbindung, die als ein hochbasisches Hydroxysalz aufgefaßt werden kann. Zu den wesentlichen Formeigenschaften auch dieser Verbindung gehört die Bildung sehr dünner hexagonaler Blättchen mit extrem bevorzugten Wachstumsrichtungen in der Ebene der *a*- und *b*-Achsen.

Hierzu muß auf die folgende Erfahrung hingewiesen werden, die an Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle (Mg bis Cd) gewonnen und im Abschnitt I bereits erwähnt wurde: Wechsel der Anionen (Beispiel $NO_3^-$ gegen $CO_3^{--}$) hat zwar Einflüsse auf die Struktur in der Reihe $G \rightleftarrows EN \rightleftarrows DN$, er ändert aber den Charakter der Verbindung nicht grundsätzlich.

Mit dieser Erfahrung ist ein Vergleich der Bodenkörper des Systems Bleinitratlösung/Natronlauge einerseits mit dem Reaktionsprodukt des Systems Bleioxyd/Wasser ($CO_2$) andererseits zulässig. In beiden Systemen werden durch geringe Konzentrationen der Säurereste Formeigenschaften der Bodenkörper stabilisiert, die auf extrem bevorzugte Wachstumsrichtungen in der Ebene zurückgeführt werden müssen. *Aus der morphologischen Analyse allein dürfen ins einzelne gehende Strukturaussagen nicht abgeleitet werden.* Die morphologische Analyse der Bodenkörper des Systems Bleinitratlösung/Natronlauge liefert lediglich eine experimentelle Begründung für die Aussage, daß das Reaktionsprodukt des Systems Bleioxyd/Wasser ($CO_2$) Formeigenschaften hat, die für bekannte Hydroxysalze zweiwertiger Metalle mit Schichtgitterstrukturen charakteristisch sind.

*Aufbau des Systems Bleinitratlösung/Natronlauge:*

*Bleinitrat*: Plumbum nitricum purum cryst. Merck Nr. 7397

*Wasser*: bi-destilliert, $CO_2$-frei

*Natronlauge*: Volumetrische Lösungen Merck Nr, 9137, 9141, 9149, etwas karbonathaltig.

*Apparative Anordnung*: Allseitig geschlossene Schliffapparatur. Ansätze zum Druckausgleich, durch Natronkalk gegen Zutritt von $CO_2$ geschützt. Vor der Beschickung mit $CO_2$-freiem Stickstoff durchspült. Magnetrührer. $p_H$-Messungen mit Glas- und Kalomel-Elektrode. Anzeigegerät „Titriskop" (Methrom) mit Phosphatpuffer geeicht. Probenahme aus der Suspension und Filtration unter Ausschluß von $CO_2$.

*Zusammenfassung*

1. Experimentell bestimmt wurden die Formeigenschaften der Bodenkörper, die bei Anwendung von 0,01-*n* Lösungen im System Bleinitratlösung/Natronlauge entstehen. Die Formeigenschaften wurden der Titrationskurve des Systems Lösung + Bodenkörper für den Bereich OH/Pb = 0 bis > 2 zugeordnet. Dieses Verfahren wurde als morphologische Analyse der Bodenkörper bezeichnet.

2. Die elektronenmikroskopischen Befunde wurden in Beziehung gesetzt zu Eigenschaften, die an makroskopischen Präparaten der Bodenkörper festgestellt werden konnten, und zwar zu den Analysendaten (Pb-, $NO_3$-, OH-Gehalt) von J. L. Pauley und M. K. Testermann, außerdem zu dem Sedimentationsvolumen und der Sedimentationsgeschwindigkeit der Bodenkörper unter der Mutterlauge, zu den Debye-Scherrer-Diagrammen und zu der Verfärbung der von der Mutterlauge abgetrennten und getrockneten Bodenkörper.

3. Für die Diskussion der elektronenmikroskopischen und der makroskopischen Befunde wurden Regeln

herangezogen, die für bekannte Hydroxysalze zweiwertiger Metalle (Mg bis Cd) gelten und sich beziehen auf den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Strukturtyp bzw. zwischen Strukturtyp und Formeigenschaften.

4. Wesentliche Formeigenschaften der Bodenkörper im System Bleinitratlösung/Natronlauge entsprechen den Formeigenschaften solcher Hydroxysalze zweiwertiger Metalle, für die Übergänge zwischen Raumgitterstrukturen und Schichtgitterstrukturen bekannt sind. Bei gleichbleibendem Kation und Säurerest, jedoch bei zunehmendem Basizitätsgrad tritt die Tendenz zur Bildung planarer Teilchen mit extrem bevorzugten Wachstumsrichtungen in der Ebene (*a*- und *b*-Achse bei hexagonaler Symmetrie) immer stärker hervor.

5. Der Übergang von nieder- zu höherbasischen Verbindungen nach fest I $\xrightarrow{\text{(Lösung)}}$ fest II bei fortlaufender Fällung, auf den früher indirekt aus den Unstetigkeiten in den Titrationskurven, aus Löslichkeitsuntersuchungen und chemischen Analysen geschlossen wurde, ist elektronenmikroskopisch unmittelbar nachweisbar.

6. An getrockneten Bodenkörpern, die nur wenig $NO_3$ enthalten (oder $NO_3$-frei sind), findet langsam Wasserabspaltung statt. Es bildet sich rotes und gelbes Bleioxyd. $NO_3$-Gehalt stabilisiert die Bodenkörper in Bezug auf diese Veränderung.

7. Die morphologische Analyse der Bodenkörper des Systems Bleinitratlösung/Natronlauge liefert eine weitere experimentelle Begründung für die Deutung des Reaktionsproduktes im System Bleioxyd/Wasser ($CO_2$) als hochbasisches Hydroxysalz. Vgl. dazu die erste Mitteilung „Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe I".

8. Vorzüge und Grenzen für die Anwendung der morphologischen Analyse auf die Systeme Bleinitratlösung-Natronlauge und Bleioxyd/Wasser ($CO_2$) wurden angegeben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt (8).

*Schrifttum*

1) Mitteilung I Kolloid-Z. **151**, 136 (1957)
2) Feitknecht, W., Fortschr. chem. Forschg. **2**, 670 (1953).
3) Britton, H. Th. St., J. Chem. Soc. London **127**, 2110 (1925).
4) Pauley, J. L. und M. K. Testermann, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4220 (1954).
5) Vgl. außerdem E. Hayeck, Chemie **65**, 233 (1935).
6) Kohlschütter, V. und H. Roesti, Ber. **56**, 275 (1923).
7) Kohlschütter, H. W., und H. Buss, Mitteilung I über chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe, in dieser Zeitschrift (1).
8) Dabei wird auf eine Mitteilung von J. Robin, Bulletin **1956**, Seite 680, eingegangen.

*Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der Fa. Wolff & Co., Walsrode*

# Beitrag zur Deutung der Staudinger-Gleichung

*Von R. Linke*

*Mit 1 Abbildung und 3 Tabellen*

(Eingegangen am 10. März 1956)

Die in der Lackindustrie eingesetzten technischen Collodiumwollen besitzen einen Stickstoffgehalt von ca. 12,0–12,3% (esterlösliche Typen, *E*-Wollen) und 10,7 bis 11,0% (alkohollösliche Typen, *A*-Wollen). Für die verschiedenartigen Verwendungszwecke wird das bei der Nitrierung der Zellulose mittels eines Schwefelsäure/Salpetersäure/Wasser-Gemisches primär erhaltene Makromolekül der Nitrozellulose (Durchschnittspolymerisationsgrad *DP* = ca. 600–800) unter Durchführung des bekannten Druckkochverfahrens in eine Reihe niedrigerer Polymerhomologer umgewandelt.

Die auf diese Weise erhaltenen Typen werden auf eine definierte Viskosität eingestellt und nach dem von Fikentscher eingeführten *K*-Wert (1) klassifiziert.

Die einzelnen Viskositätseinstellungen des Verkaufssortiments weisen die folgenden *DP* auf, die an den technischen unfraktionierten Produkten gewonnen wurden. (Konzentration 1,25 g/Liter. Lösungsmittel Aceton, $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$, Messungen im Höpplerviskosimeter.)

Tabelle 1

*DP der technischen Collodiumwollen*
*E* = esterlösliche Collodiumwolle
*A* = alkohollösliche Collodiumwolle

| Viskositätstype | *DP* |
|---|---|
| *E* 510 | 60 |
| *E* 620 | 75 |
| *E* 730 | 132 |
| *E* 840 | 150 |
| *E* 950 | 210 |
| *E* 1160 | 280 |
| *E* 1250 | 315 |
| *E* 1440 | 410 |
| *A* 500 | 55 |
| *A* 600 | 75 |
| *A* 700 | 125 |
| *A* 900 | 200 |

Die in der obigen Zusammenstellung aufgeführten Werte für die *DP* befinden sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von Miles (2) genannten.

Die Staudinger-Konstante $K_m$ ist durch Vergleich der osmometrisch erhaltenen *DP* mit den Viskositäten der Hochmolekularen in Lösungen niedriger Konzentration erhalten worden. Hieraus darf gefolgert werden, daß die obigen Meßwerte der *DP* angenähert denen aus der Beobachtung des osmotischen Verhaltens der Lösungen abgeleiteten *DP* entsprechen. Es ist also nur an Stelle der umständlichen Bestimmung des osmotischen Druckes die elegantere der Viskositätsmes-

sung zur Charakterisierung des $DP$ herangezogen worden, wobei die beiden Methoden grundsätzlich vergleichbare Resultate ergeben.

Die Untersuchung der bekannten Staudinger-Gleichung[1]) wurde von folgenden Überlegungen ausgehend in Angriff genommen.

Die Viskosität einer Flüssigkeit hängt bekanntlich bei konstantem Druck nur von der Temperatur ab

$$\eta = F(T).$$

Die Viskosität einer Lösung ist bei konstantem Druck eine Funktion der Temperatur und der Konzentration

$$\eta = F(T, c).$$

Die Viskosität einer Lösung einer hochmolekularen Substanz hängt bei konstantem Druck außerdem noch von dem $DP$ ab

$$\eta = F(T, c, DP).$$

Allen vorgenannten Funktionen gemeinsam ist die Variable $T$, so daß die Experimentaluntersuchungen auf die Klärung der Frage abgestellt wurden, wie das Viskositäts-Temperaturverhalten von Lösungen Hochpolymerer bei gleicher Konzentration, aber verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad beschaffen ist.

In den folgenden Tabellen sind die an 2 Gew.%igen Acetonlösungen in dem Temperaturintervall von 15 bis 45°C ermittelten Viskositäten enthalten. Meßinstrument Höpplerviskosimeter[2]), Angaben in Centipoisen (cP).

[1]) $$\frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} = K_m \cdot c \cdot DP$$

$\eta_1$ = Viskosität der Lösung
$\eta_0$ = Viskosität des Lösungsmittels
$K_m$ = Staudinger-Konstante (Für Nitrozellulose $11.10^{-4}$)
$c$ = Konzentration
$DP$ = Durchschnittspolymerisationsgrad.

[2]) Die Bedenken gegen die Verwendung des Höpplerviskosimeters für die Viskositätsbestimmung an Lösungen Hochpolymerer und die Umrechnung der Meßwerte in Centipoisen sind uns bekannt. Da es sich um niedrigviskose Lösungen mit weitgehend Newtonschem Verhalten handelt und die weiteren Schlußfolgerungen nur an Differenzen der Viskositätswerte vorgenommen werden, ist die eingeschlagene Meßmethodik ohne Einfluß auf das Resultat.

Bei der Auftragung der Meßwerte in der Form $\log \eta$ gegen $1/T$ erhält man Gerade, so daß das Viskositäts-Temperaturverhalten der Collodiumwolle-Lösungen in Aceton nach der Gleichung von Andrade-Sheppard behandelt werden kann. Die Gleichung lautet bekanntlich:

$$\log \eta = \frac{U}{4{,}57\,T} + B.$$

Hierin bedeuten:

$\eta$ = Viskosität
$U$ = Platzwechselenergie
$T$ = absolute Temperatur
$B$ = Konstante, die rein formell als $\log \eta$ bei unendlich hoher Temperatur gedeutet werden kann.

Die nach der obigen Gleichung berechneten $U$- und $B$-Werte enthält die nachstehende Tabelle 3.

Die vorstehenden Platzwechselenergien liegen durchaus in der Größenordnung für die Vorgänge der inneren Reibung und Diffusion in Flüssigkeiten.

Trägt man die erhaltenen Platzwechselenergien gegen den $DP$ auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 1), die der Gleichung gehorcht:

$$U = 8{,}41\ DP + 2150.$$

Diese Gleichung gilt also für die Platzwechselenergien $U$ in 2%iger Lösung in Aceton für $E$-Wollen und $A$-Wollen, so daß der Unterschied im Stickstoffgehalt von ca. 1% im Bereich der technischen Collodiumwollen keinen Einfluß auf die Gültigkeit obiger Gleichung ausübt.

Es ergibt sich nun die Möglichkeit, auf Grund dieser experimentellen Daten die

Tabelle 2

| Temperatur in $t$°C | Viskosität der Typen in 2%iger Acetonlösung (cP s. o.) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E$ 330 | $E$ 400 | $E$ 510 | $E$ 620 | $E$ 730 | $E$ 840 | $E$ 950 | $E$ 1160 |
| 18 | 0,635 | 0,868 | 0,987 | 1,264 | 2,642 | 3,630 | 6,020 | 12,45 |
| 25 | 0,562 | 0,789 | 0,900 | 1,105 | 2,272 | 3,381 | 5,230 | 11,00 |
| 35 | 0,532 | 0,710 | 0,778 | 0,949 | 1,865 | 2,628 | 4,190 | 8,44 |
| 45 | 0,463 | 0,620 | 0,672 | 0,851 | 1,576 | 2,020 | 3,442 | 6,53 |

| Temperatur in $t$°C | $E$ 1250 | $E$ 1440 | $A$ 500 | $A$ 600 | $A$ 700 | $A$ 900 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 20,51 | 60,6 | 0,864 | 1,174 | 1,415 | 5,69 |
| 25 | 17,08 | 49,3 | 0,774 | 1,089 | 1,459 | 4,80 |
| 35 | 12,97 | 36,9 | 0,695 | 0,946 | 1,132 | 3,89 |
| 45 | 10,20 | 28,0 | 0,584 | 0,803 | 0,952 | 3,21 |

Tabelle 3

*Werte der Konstanten U und B für die 2%ige Collodiumwolle-Lösungen in Aceton*

| Viskositätstype | $U$ in cal Mol | $B$ |
|---|---|---|
| $E$ 330 | 2165 | — 1,823 |
| $E$ 400 | 2350 | — 1,820 |
| $E$ 510 | 2530 | — 1,902 |
| $E$ 620 | 2740 | — 1,958 |
| $E$ 730 | 3555 | — 2,248 |
| $E$ 840 | 3980 | — 2,435 |
| $E$ 950 | 3920 | — 2,160 |
| $E$ 1160 | 4420 | — 2,225 |
| $E$ 1250 | 4825 | — 2,311 |
| $E$ 1440 | 5330 | — 2,222 |
| $A$ 400 | 2460 | — 1,004 |
| $A$ 500 | 2420 | — 1,879 |
| $A$ 500 | 2600 | — 1,880 |
| $A$ 700 | 2710 | — 1,885 |
| $A$ 900 | 3810 | — 2,115 |

Mit $A/4{,}57\ T = K$ und $B_1 - B_0 = C'$ folgt

$$\log \eta_1 - \log \eta_0 = K \cdot DP + C' . \qquad [8]$$

Bei übergang zu sehr verdünnten Lösungen geht die Differenz $B_1 - B_0 = C'$ nach

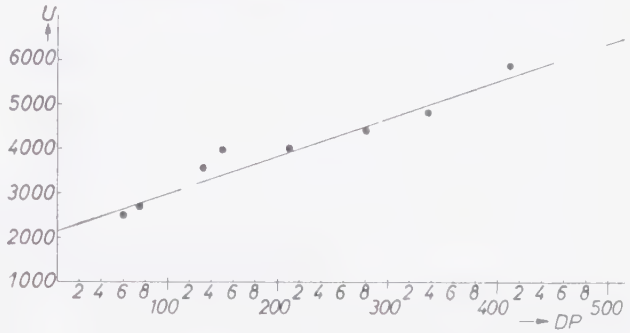



Abb. 1. $U$ in 2% Aceton/$DP$ [1,25 g/l]

Null, so daß $C' = 0$ zu setzen ist. Für diesen Grenzübergang lautet die Gleichung [8] jetzt

$$\log \eta_1 - \log \eta_0 = K \cdot DP . \qquad [9]$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der Staudinger-Gleichung, so erkennt man, daß das $K$ der Gleichung [9] gleich dem $K_m \cdot c/2{,}303$ der Staudinger-Gleichung in der Schreibweise (1) ist. Nach Einsetzen der Zahlenwerte:

$c = 20$ (20 g/Liter Lösungsmittel)
$A = 8{,}41$
$T = 298°\,K$ ($K_m$ gilt für 25 C),

erhält man für das $K_m$ der Staudinger-Gleichung

$$K_m = \frac{8{,}41 \cdot 2{,}303}{4{,}57 \cdot 298{,}20} = 7{,}1 \cdot 10^{-4} .$$

Der Wert steht in hinreichender Übereinstimmung mit dem zur Berechnung der Durchschnittspolymerisationsgrade benutzten $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$.

Die Zulässigkeit der in der obigen Ableitung vorgenommenen Vereinfachungen, sowie die gesamte experimentelle Fundierung der Überlegungen bedarf noch einer eingehenden Untersuchung der Einflußes der Konzentration, des Lösungsmittels, des Hochmolekularen usw.

Die exakte Gleichung für die Staudinger-Konstante würde bei Durchführung einer der obigen analogen Rechnung und dem Umschreiben der Gleichung [5] in

$$U_1 = A \cdot DP + B_3$$

zu dem exakt gültigen Ausdruck führen

$$\log \eta_1 - \log \eta_0 = \frac{A \cdot DP + B_3 - U_0}{4{,}57\ T} + B_1 - B_0 \qquad \frac{K_m \cdot DP \cdot c}{2{,}303} .$$

Staudinger-Gleichung

$$\frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} \qquad K_m \cdot c \cdot DP$$

einer Diskussion zu unterziehen.

Hierfür kann man unter Berücksichtigung der geringen Viskositätsunterschiede auch schreiben

$$\frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} - \frac{d\,\eta}{} \qquad d \ln \eta = K \cdot c \cdot DP .$$

Setzt man für $d \ln \eta$ die Differenz der Logarithmen $\ln \eta_1 - \ln \eta_0$ ein, so erhält man (unter Berücksichtigung des Moduls 2,303 für Briggsche Logarithmen).

$$\log \eta_1 - \log \eta_0 = K_m \cdot c \cdot DP/2{,}303. \qquad [1]$$

Bei Anwendung der Andrade-Sheppard-Gleichung auf Viskositäten erhält man mit den Indizes 1 für die Lösung und 0 für das reine Lösungsmittel

$$\log \eta_1 = U_1/4{,}57\ T + B_1, \qquad [2]$$
$$\log \eta_0 = U_0/4{,}57\ T + B_0. \qquad [3]$$

Also

$$U_1 - U_0 = (\log \eta_1 - \log \eta_0 - B_1 + B_0)\ 4{,}57\ T. \qquad [4]$$

Wie oben gezeigt wurde, besteht die Beziehung

$$U_1 = 8{,}41\ DP + 2150 . \qquad [5]$$

Für den $DP = 0$ wird $U$ gleich der Platzwechselenergie des reinen Lösungsmittels, $U_0$. (Die Platzwechselenergie des Acetons beträgt 1600 cal/Mol statt der in Gleichung [5] ermittelten 2150 cal/Mol). Für Gleichung [5] folgt mit $8{,}41 = A$

$$U_1 - U_0 = A \cdot DP . \qquad [6]$$

Aus [6] und [4] folgt

$$(\log \eta_1 - \log \eta_0 - B_1 + B_0)\ 4{,}57\ T = A \cdot DP . \qquad [7]$$

*Zusammenfassung*

Die aus dem Viskositäts-Temperaturverhalten verdünnter acetonischer Lösungen technischer Collodiumwollen erhaltenen Platzwechselenergien erweisen sich als eine lineare Funktion des *DP*.

Auf Grund dieses Verhaltens kann die Staudinger-Konstante $K_m$ einer physikalischen Deutung unterzogen werden.

Der Zuwachs der Platzwechselenergie pro Grundmolekül ergibt sich für Zellulosenitrat in dem Stickstoffbereich
10,9–12,2% N zu 8,41 cal/Grundmolekül/Mol.

*Schrifttum*

1) Fikentscher, Cellulosechemie **13**, 58 (1932).
2) Miles, F. D., Cellulose Nitrate. S. 138 (London 1955).

*Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz*

# Über Tantalpentoxydsole

**Vorarbeiten zu ihrer Anwendung als Röntgenkontrastmittel**

*Von H. Sorantin und G. Jantsch†*

*Mit 4 Abbildungen* (Eingegangen am 13. September 1956)

## Einführung

Über die Hydrosole der Tantalsäure liegen nur wenige Literaturstellen vor:

C. Hauser und A. Lewitt (1) dialysierten eine Natriumtantalat-Lösung und erhielten ein negativ geladenes $Ta_2O_5$-Sol von der Konzentration 1,34 g/l.

L. Weiß und M. Landecker (2) beobachteten, daß beim Auswaschen einer Kaliumbisulfatschmelze die Tantalsäure kolloidal durchzulaufen beginnt, falls der Waschflüssigkeit keine Elektrolyten zugesetzt werden.

E. Ornig (3) (Diplomarbeit 1950 unveröffentlicht) erhielt durch Anätzen von frisch gefälltem $Ta_2O_5$ mit $n/5$ NaOH und Anwendung von Dextrin als Schutzkolloid – in Analogie zum $ThO_2$-Sol (4) – ein negativ geladenes Sol von der Konzentration 5,5 g/l.

Die Herstellung von kolloider Tantalsäure wurde von uns auf der Suche nach einem geeigneten anorganischen Röntgenkontrastmittel zur Gefäßdarstellung wieder aufgegriffen.

Für die Schattenbildung und damit für den Kontrast ist physikalisch die Größe des Absorptionskoeffizienten $\tau$ maßgebend. Dieser nimmt, auf die Masseneinheit bezogen, mit der Dichte $\varrho$ und exponential mit der Ordnungszahl $Z$ des bestrahlten Elementes sowie mit der Wellenlänge $\lambda$ der verwendeten Röntgenstrahlen zu. Der Zusammenhang dieser Größen wird durch die Gleichung 1 gegeben, wobei $C$ eine Konstante darstellt:

$$\tau = C \cdot \varrho \cdot \lambda^3 \cdot Z^3 \qquad [1]$$

Allerdings ist man in der Medizin an der lebenden Substanz zur Einhaltung erträglicher Expositionszeiten gezwungen, einen Wellenlängenbereich von 0,48–0,78 Å nicht zu überschreiten.

Röntgenkontrastmittel können fester, flüssiger oder gasförmiger Natur sein, wobei durch letztere eine Schattenminderung hervorgerufen wird. Von vielen vorgeschlagenen Verbindungen werden heute nur noch Bariumsulfat als Feststoff für den Magen- und Darmtrakt, und zur Gefäßdarstellung flüssige, fast ausschließlich organische Verbindungen verwendet, die Jod in hohen Konzentrationen enthalten. Sie zeigen gute Kontrastwirkung, sind jedoch nicht für alle Patienten verträglich.

Da Jod mit „53" nur eine mittlere Ordnungszahl aufweist, wurde die Schattenwirkung der Organo-Jod-Verbindungen von „Thorotrast" (5), einem stabilisierten $ThO_2$-Sol, übertroffen. Obwohl es als Flüssigkeit in die Gefäße injiziert werden konnte, rief es durch seine Radioaktivität, wie MacMahon (6) und K. Bauer (7) beobachteten und H. Schäfer (8) nachweisen konnte, durch Depotbildung bösartige Geschwüre hervor.

Ein anderes anorganisches Röntgenkontrastmittel auf der Basis von kolloider Wolframsäure wurde von F. Eirich (9) entwickelt. Trotz gutem Absorptionsvermögen erwies es sich jedoch als ungeeignet, da $WO_3$ alkalilöslich ist und bereits die geringe Alkalität des Blutes genügte, um tödliche Mengen davon zu lösen.

## Problemstellung

In der Einführung wurde festgestellt, daß das als Schattenträger gesuchte Element für eine ausreichende Absorption der Röntgenstrahlen eine hohe Ordnungszahl aufweisen muß. Das gesuchte Atomgewicht müßte aber unter dem des Bleies liegen, um so von vornherein radioaktive Folgen auszuschließen. Um den Organo-Jod-Verbindungen ebenbürtig zu sein, müßte das darzustellende Präparat frei von chemischen Reizwirkungen sowohl primärer als auch sekundärer Art und sterilisierbar sein und außerdem noch eine Mischbarkeit mit den Körperflüssigkeiten und eine geeignete Viskosität, aber keine adstringierende, gefäßverengende Wirkung besitzen.

Da Schwermetallionen meist auf den Organismus giftig wirken und daher ausschieden, fiel die Wahl auf Tantalpentoxyd. Es ist in Säuren und im Gegensatz zu dem bereits erprobten $WO_3$ auch in Alkalien vollkommen unlöslich und kann nur durch thermische Aufschlüsse in Lösung gebracht werden.

Da zur Gefäßdarstellung nur Flüssigkeiten verwendet werden können, kann vollkommene Mischbarkeit mit den Körperflüssigkeiten nur durch ein Sol erreicht werden.

Die Größe der Einzelteilchen muß dabei unter der Größe der Blutkörperchen ($10^{-3}$ mm) liegen, um eine Embolie auszuschalten.

Damit war das Problem gegeben, ein Tantalpentoxydsol herzustellen und zu stabilisieren, das den angeführten Bedingungen entsprechen sollte.

## Ausgangsprodukt

Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Tantalverbindungen schien es am aussichtsreichsten, durch eine Kondensationsmethode zu kolloidem $Ta_2O_5$ zu gelangen.

Als Ausgangsprodukt wurde $TaCl_5$ gewählt. Es ist verhältnismäßig leicht zugänglich und genau definiert. Bereits an feuchter Luft und bei Berührung mit Wasser hydrolysiert Tantalpentachlorid in $Ta_2O_5$-Hydrat und HCl. Ausschlaggebend für die Wahl war auch noch der Umstand, daß die dabei entstehende Salzsäure zu pharmakologisch unschädlichem NaCl neutralisiert werden kann.

Zur Herstellung kleiner Mengen Tantalpentachlorid in sehr reiner Form eignet sich besonders die Methode von H. Schäfer und Chr. Pietruck (10). Nach den Angaben der beiden Autoren wurden 0,5 g niobfreies, reines Tantalpentoxyd in einem Bombenrohr mit Tetrachlorkohlenstoff bei 320° C 7 Stunden lang chloriert, das Rohr nach dem Erkalten geöffnet, überschüssiges $CCl_4$ sowie dessen Zersetzungsprodukte durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 180° C das $TaCl_5$ sublimiert. Ausgeschiedener Kohlenstoff und Fremdsalze blieben als unsublimierbarer Rückstand zurück. In der im Hochvakuum abgeschmolzenen Ampulle konnte das unsublimierte, in fast theoretischer Ausbeute (0,8107 g) gewonnene Tantalpentachlorid beliebig lange aufbewahrt werden. Es konnte ohne Zersetzung daraus mit konz. HCl, mit HCl-gesättigtem Eisessig, mit $CS_2$ oder Alkohol herausgelöst werden.

Die Verwendung eines unschädlichen organischen Lösungsmittels erschien für die spätere Verwendung am besten geeignet, da keine zusätzlichen Ionen in die Lösung eingebracht werden. Wegen seiner unbegrenzten Mischbarkeit mit Wasser und seiner großen Flüchtigkeit wurde unvergällter 96%iger Äthylalkohol als Lösungsmittel für das Tantalpentachlorid verwendet. So lösten bereits 2 ml 96%igen Alkohols 0,8107 g $TaCl_5$ (0,5 g $TaCl_5$ wurden chloriert), und diese alkoholische Lösung bildete das Ausgangsprodukt für die weiteren Versuche.

## Vorversuche

Diese alkoholische Tantalpentachloridlösung erwies sich in der Kälte als sehr stabil und zeigte nach Eingießen in 1–4 l $H_2O$ keine Trübung. Mit verdünntem Ammoniak bzw. Natronlauge resultierten Sole, die nach mehrstündigem Stehen koagulierten. Dagegen veränderten saure Zusätze, die sonst auf Tantalsäure fällend wirken, wie $H_2SO_4$, $H_2SO_3$, die Lösung nicht.

Beim Erhitzen derselben Ausgangsmenge, ungeachtet verschiedener Verdünnung (50 bis 1000 ml), trat maximale Trübung bei 80–90° C ein. Die so gewonnenen kolloiden Lösungen besaßen schleimiges Aussehen, reagierten durch die Hydrolysensalzsäure stark sauer und ließen sich nicht durch Eindampfen konzentrieren, da sie bei weiterem Erhitzen zwischen 90–96° C ausfielen. Ebenso koagulierten sie beim Neutralisieren.

Die Koagulationsbereitschaft wurde auf die schleimige, flockenartige Beschaffenheit der Solteilchen zurückgeführt. Da die Partikel immer diese Form aufwiesen, auch wenn die Sole bei verschiedenen Verdünnungen hergestellt wurden, war nicht anzunehmen, daß durch extreme Verdünnungen eine Änderung zu erzielen war, sondern es wurde versucht, durch Rühren die Teilchenform zu verändern. Zur Verfügung stand ein säurefestes Ultra-Turrax-Dispergier- und Emulgiergerät[1]) mit 8000 U/min (im folgenden *UT* genannt). Wurde frisch gefälltes gelartiges $Ta_2O_5$-Hydrat, das vorher in einem Becherglas suspendiert worden war, gemahlen, so resultierte nur ein heterodisperses Sol, das einen Bodensatz bildete.

Es lag nun nahe, die Hydrolyse und den Mahleffekt zu kombinieren. Wurde die alkoholische $TaCl_5$-Lösung nach dem Verdünnen mit der entsprechenden Menge Wasser mit dem UT behandelt, so trat durch die innere Reibung starke Erwärmung auf. Diese wiederum bewirkte die Hydrolyse, und das $Ta_2O_5$-Hydrat wurde in statu nascendi sofort mechanisch dispergiert. Der Alkohol wurde dabei verdampft, und in dem so hergestellten isodispersen Sol befand sich nur die Hydrolysen-HCl als Fremdelektrolyt. Während bei den Vorversuchen das Trübungsintervall bei 80–90° C und das der Flockung zwischen 90–96° C lag, ist hier die Trübung konzentrationsabhängig und trat bei einer Lösung von 2 ml alkoholischer $TaCl_5$ in 50 ml Wasser bereits bei 64° C auf, während sie bei Verdünnung auf 400–800 ml erst bei 78° anfing und bei 80° endete. Dieses Verhalten wurde wahrscheinlich durch die größere Keimbildungsgeschwindigkeit hervorgerufen. Die so hergestellten $Ta_2O_5$-Sole waren feinteilig, opaleszierten, bildeten Oberflächenhäutchen, fielen selbst beim Eindampfen auf dem Wasserbad oder bei Einwirkung des UT über das

[1]) Hersteller: Firma Janke & Kunkel, Staufen im Breisgau.

Trübungsintervall hinaus oder beim Neutralisieren aus.

Daher wurde eine Stabilisierung mit Schutzkolloiden versucht.

### Verwendung von Schutzkolloiden

Ohne Mitwirkung von Schutzkolloiden können bekanntlich die meisten anorganischen Kolloide in nicht genügend haltbarer und konzentrierter Form dargestellt werden. Zur Beurteilung der Schutzwirkung und als Bezugseinheit gilt nach R. Zsigmondy (11) die sogenannte Goldzahl, der aber wie den anderen Schutzzahlen der Nachteil anhaftet, daß sie nur für die durch die Definition festgelegte Verdünnung gilt. Es ist daher nicht ohne weiteres möglich, auf Grund der gemessenen Schutzzahlen eine Eignung und die nötige Menge für ein bestimmtes zu schützendes Kolloid vorauszusagen und die Eigenschaften des geschützten Soles vorauszubestimmen.

*Dextrin*

Als erstes Schutzkolloid wurde Dextrin herangezogen.

Dextrin stellt kein einheitliches Produkt dar, sondern ist ein Gemisch verschiedener Abbauprodukte der Stärke. Unbewußt angewandt wurde Dextrin von C. Lea (12) für Silbersole, und erkannt wurde die Schutzwirkung durch A. Lottermoser (13), der Dextrin für weitere Präparate verwendete.

Gegenüber anderen Schutzkolloiden nimmt Dextrin eine Art Ausnahmestellung ein, nur gegenüber positiven Metalloxydsolen liegt die Schutzwirkung in derselben Größenordnung wie z. B. von Eiweiß. Tatsächlich konnte Dextrin mit Erfolg zur Stabilisierung und Desensibilisierung von $ThO_2$-, $Ta_2O_5$- und $ZrO_2$-Solen (3) herangezogen werden.

Verwendet wurde ein handelsübliches Dextrin mit einer Goldzahl von 22,4 und brauner Farbe, das sich besser als ein rein weißes Produkt der Fa. Merck eignete. Orientierende Versuche ergaben, daß die Schutzkolloidmenge eindeutig von der Verdünnung abhängt. Es schien noch am einfachsten, zu konzentrierten Solen zu gelangen, indem man 2 ml der alkoholischen $TaCl_5$-Lösung in möglichst wenig Wasser eintropfte, dann das Schutzkolloid zusetzte und mit dem UT behandelte.

Die so erhaltenen Sole ließen sich bis zur öligen Konsistenz eindampfen, enthielten aber noch die gesamte Menge des HCl und wurden deshalb in einem Manegold-Dialysator gegen 0,5 l pro Stunde destilliertes Wasser dialysiert. Die Analysendaten ergaben $Ta_2O_5$-Verluste, die darauf hinwiesen, daß der Schutzkolloidzusatz zu hoch war und nur eine teilweise Hydrolyse ermöglichte.

Aus mehreren reproduzierten Experimenten wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

1. Eine Schutzkolloidmenge ist nötig, um den UT anwenden zu können, da sonst das Intervall zwischen Trübung und Flockung zu klein ist und die $Ta_2O_5$-Sole bei weiterem Erwärmen meist ausflocken.

2. Wird zuviel Schutzkolloid verwendet, tritt die Hydrolyse des $TaCl_5$ nur zum geringeren Teil ein.

Daraus wurde gefolgert:

Es muß eine Mindestmenge an Schutzkolloid geben, welche die Anwendung des UT gestattet und noch Hydrolyse eintreten läßt sowie eine darauf folgende Neutralisation ermöglicht.

Da diese Schutzwirkung allgemein von der Konzentration des Schutzkolloids abhängig ist, wird diese Menge auch wahrscheinlich mit der Verdünnung der Lösungen variieren.

Zur Ermittlung dieser Schutzkolloidmindestmenge wurde wiederum von 2 ml alkoholischer $TaCl_5$-Lösung (Gehalt 0,8107 g $TaCl_5$) ausgegangen und mit $H_2O$ auf 50–800 ml verdünnt und mit wechselnden Mengen an Dextrin versetzt. Da die Hydrolyse erst bei Temperaturen über 70° C eintritt, wurde die Lösung mit einer Kochplatte auf diese Temperatur gebracht und jeweils 10 Min. mit dem UT aushydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurde die $Ta_2O_5$-Sole mit $n/2$ NaOH bei laufendem UT neutralisiert.

Bei Verdünnungen auf 1200–4000 ml wurde mit einem Bruchteil des Flüssigkeitsvolumens gearbeitet, da immer dasselbe Becherglas verwendet wurde, um den Einfluß des UT möglichst konstant zu halten. Die Endtemperatur schwankte etwas bei den einzelnen Versuchen, jedoch lag das Hydrolysenintervall der Verdünnung von 100–800 ml durchschnittlich bei 90–96° C. Bei Verdünnung auf 1200 ml trat die Hydrolyse bei 92° C ein, bei Verdünnung auf 2000 ml bei 88° C, während bei 4000 ml schon eine Temperatur von 80° C genügte. Vergleicht man die Temperatur bei den verschiedenen Hydrolysenbedingungen bei 100–800 ml Verdünnung:

| | | |
|---|---|---|
| a) | ohne Dextrin, ohne UT | 80–90° C |
| b) | mit UT, ohne Dextrin | 64–80° C |
| c) | mit Schutzkolloid und mit UT | 80–96° C, |

so ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß durch den Dextrinzusatz das ursprüngliche Hydrolysenintervall wieder hergestellt wird, soweit dieses ohne Thermostat rein visuell beobachtet werden konnte.

Allen Versuchen war gemeinsam, daß für jede Verdünnung eine bestimmte Menge Dextrin nötig war. Wurde diese unterschritten, so fielen die $Ta_2O_5$-Sole meist vor Erreichung der Endtemperatur aus oder flockten beim Neutralisieren. Bei großen Dextrinmengen konnten die Sole sogar gekocht werden, jedoch wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Hydrolyse in diesen Fällen nicht vollständig eintreten muß. Die

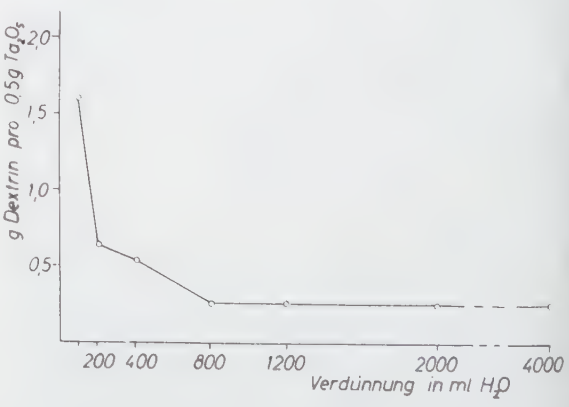



Abb. 1. Vgl. Text

einzelnen Werte waren wie bei einer Titration reproduzierbar und sind in der Abb. 1 veranschaulicht. Die Abb. 1 bestätigte in recht eindeutiger Weise, daß die Schutzwirkung von der Verdünnung abhängt. In der Literatur finden sich darüber keine Angaben, und nur Kuhn (14) zitiert eine diesbezügliche Beobachtung R. Zsigmondys. Da bei geringer Verdünnung große Dextrinmengen zur Erzielung eines Schutzes notwendig sind, erklärt sich damit die schlechte Einstufung des Dextrins aufgrund der Goldzahl.

### *Gummi arabicum als Schutzkolloid*

Wegen der späteren geplanten pharmazeutischen Verwendung der $Ta_2O_5$-Sole war die Auswahl der Schutzkolloide beschränkt. Gummi arabicum schien aber besonders geeignet, da es nicht nur ohne Folgen in die Blutbahn injiziert werden kann, sondern auch als Blutersatzflüssigkeit von R. Uecki (15) angewendet wurde. Von Gutbier (16) wurde Gummi arabicum bereits ausgiebig zur Stabilisierung von kolloiden Metalloxyden herangezogen und übertraf in diesem Fall sogar die Schutzwirkung von Eiweiß und Eiweiß-Spaltprodukten. Ferner konnten durch Alkoholfällung reversible kolloide Metalloxydpräparate erhalten werden. Daher schien es aussichtsreich, das Verhalten von Gummi arabicum gegen $Ta_2O_5$-Sole zu untersuchen. Zur Verfügung stand ein handelsübliches käufliches Gummi arabicum, das durch Auflösen und Abzentrifugieren von groben Verunreinigungen befreit wurde.

Während bei Dextrin die Reihenfolge: $H_2O$, alkoholische $TaCl_5$-Lösung, Schutzkolloid vor dem Erhitzen beliebig geändert werden konnte, ergaben sich bei Gummi arabicum Unterschiede. Wurden 2 ml (Gehalt 0,8107 g $TaCl_5$), alkoholischer $TaCl_5$-Lösung mit 800 ml Wasser verdünnt und mit 0,8450 g Gummi arabicum versetzt, trat Opaleszenz und nach dem Einschalten des UT sofortige Fällung ein. Erst bei Anwendung der 10fachen Schutzkolloidmenge konnte die Lösung auf 70°C erhitzt, mit dem UT behandelt und neutralisiert werden. Dieses Verhalten war wahrscheinlich durch die entgegengesetzte Ladung der beiden Kolloide bedingt, wie durch Elektrophorese-Erscheinungen nachgewiesen werden konnte.

Wurde die Reihenfolge umgekehrt und in 750 ml Wasser 0,6225 g Gummi arabicum gelöst und dazu 2 ml der alkoholischen $TaCl_5$-Lösung in 50 ml Wasser (sonst wurde an der Eintropfstelle kurzzeitige Alkoholfällung beobachtet) zugefügt, so trat ebenfalls sofortige Trübung ein. Die Lösung konnte jedoch bei dieser geringen Menge Schutzkolloid erhitzt, mit dem UT aushydrolysiert und neutralisiert werden. In dieser Folge wurde die Schutzkolloidmindestmenge ermittelt, die eine deutliche, wenn auch nicht zu ausgeprägte Abhängigkeit von der Verdünnung zeigte wie bei Dextrin. Die Schutzwirkung einer durch einen Monat gealterten Gummi arabicum-Lösung war geringer, wies aber dasselbe Verhalten auf. Die Ergebnisse werden durch die Kurven 2 und 3 veranschaulicht. Der Hydrolysenpunkt lag bei allen mit Gummi arabicum geschützten $Ta_2O_5$-Solen bei 90°C. Erst eine Verdünnung auf 1200 ml bewirkte ein Absinken auf 86°C.

### Konzentrationsmethoden

Die hergestellten verdünnten $Ta_2O_5$-Sole genügten noch nicht den aufgestellten Anforderungen und mußten daher eingeengt werden. Die verwendete Menge an Dextrin

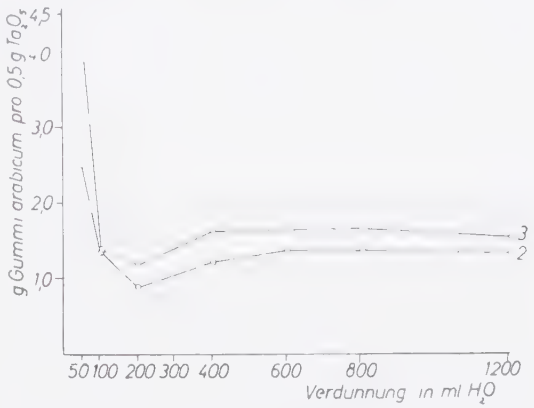



Abb. 2. Vgl. Text

bzw. Gummi arabicum mußte sehr niedrig gehalten werden, da beide Schutzkolloide mit zunehmender Konzentration sehr viskos werden und Dextrin in diesem Zustand noch zur Gallertbildung neigt.

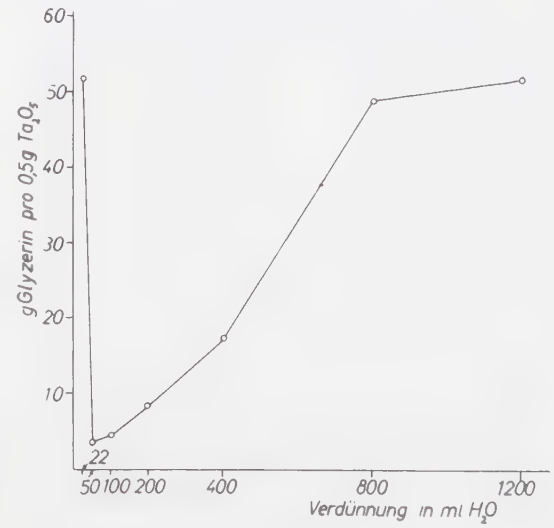



Abb. 3. Vgl. Text

Es wurden daher die Ergebnisse der Abb. 1, 2 und 3 ausgenützt und die Sole bei den Verdünnungen, die ein Minimum an Schutzkolloid benötigen, erzeugt.

Wurden die mit geringen Dextrinmengen hergestellten Sole sauer oder neutral auf dem Wasserbad eingedampft, so fielen sie meist

aus. Alkoholfällungen konnten nicht regeneriert werden, während Dextrin allein nach Fällung mit Alkohol wieder quantitativ in Lösung ging. Beim Entwässern in einem Vakuumexsikkator bildeten die Sole Oberflächenhäutchen, die sich nicht lösten, während der darunter liegende Teil beliebig mit Wasser verdünnt werden konnte. Zur Vermeidung der Ausbildung dieser Haut wurde in einem Claisen-Kolben unter Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Die Luft wurde vor dem Eintritt in die Vakuumkapillare durch Chromschwefelsäure zur Entfernung der Bakterien und durch KOH zur Absorption der Luftkohlensäure sowie durch ein Glaswolle- und Watte-Filter geleitet. Auf diese Weise konnten konzentrierte Dextrin-, aber auch mit Gummi arabicum geschützte saure oder neutrale Sole erhalten werden, die aber leicht koagulierten.

Stabile Sole konnten erst hergestellt werden, wenn sie vor dem Einengen dialysiert wurden. Die Gallertbildung, die bei konzentrierten, mit Dextrin geschützten Solen auftrat, ging wahrscheinlich auf Spuren nicht abgebauter Stärke zurück und konnte durch Erhitzen von Dextrin allein bei 120° C in einer geschlossenen Ampulle durch 2 Stunden aufgehoben werden.

Unter gleichen Bedingungen konnten geschützte Sole durch Erhitzen auf 100 ° C in zugeschmolzenen Fiolaxglas-Ampullen sterilisiert werden.

### Ionenarme Sole

Natriumchlorid ist in absolutem Alkohol schwer löslich, Tantalpentachlorid dagegen sehr leicht. Es mußte daher gelingen, mit einer alkoholischen Alkaliverbindung den Cl-Rest als NaCl zu binden und zum größten Teil auszufällen, um damit die zeitraubende Dialyse zu umgehen.

Dazu wurden 0,8107 g sublimiertes $TaCl_5$ in 2 ml absolutem Äthylalkohol gelöst und in eine ebenfalls absolute Lösung von Natriumalkoholat gegossen, bis Phenolphthalein nach farblos umschlug. Das gebildete Natriumchlorid konnte unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert werden, und es resultierte nur in dieser Herstellungsreihenfolge eine klare Lösung, die das Tantal wahrscheinlich als „Alkoholat" enthielt. Die Art dieser Bindung wird noch in einer getrennten Arbeit untersucht.

Diese Lösung erwies sich im alkalischen Gebiet als stabil, während sie jedoch bei dem gewünschten $p_H$-Wert von 7 laufend $Ta_2O_5$-haltige Niederschläge, wahrscheinlich durch die Bildung von Isopolysäuren durch den Wasserentzug oder die Nähe des isoelektrischen Punktes absetzte. Versuche ergaben, daß bei Zusatz von 2,988 g frisch destilliertem Glyzerin ($d = 1{,}260$) pro 1 g $TaCl_5$ in der Lösung eine stabile klare neutrale „Tantalalkoholatlösung" erhalten wurde, die ebenfalls durch Erhitzen, aber nicht durch Verdünnen hydrolysiert werden konnte. Das zugefügte Glyzerin setzte den Hydrolyseeintritt auf 98° C herauf und übte eine Schutzwirkung aus, die mit steigender Verdünnung, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, abnahm, so daß die Hydrolyse in verdünnten Lösungen mit dem UT nicht behindert wurde. Auf diese Weise konnten verdünnte, fast elektrolytfreie Sole hergestellt werden. Die letzten Reste von Natriumchlorid, die durch den geringen Wassergehalt der Herstellungslösungen entstehen, sowie adsorbierte Fremdionen, wurden durch eine kurze Vordialyse und anschließende Elektrodialyse, beginnend bei 5 V–250 V durch 5 Stunden, entfernt. Dabei konnte beobachtet werden, daß ungeschützte Sole im Anodenraum flocken, während mit Dextrin geschützte Sole elektrodialysiert werden konnte. Dabei trat während der Elektrodialyse das Schichtungsphänomen auf, das bereits bei Stärkelösungen (17) beobachtet wurde. Die disperse Phase sank dabei zu Boden und verteilte sich zum Unterschied zur Flockung nach dem Aufrühren wieder zu einem homogenen Sol. Diese Erscheinung konnte durch Abhebern der oberen Schicht und Ersatz durch neues Sol zur Konzentrierung benutzt werden. Nach dieser Methode hergestellte, mit Dextrin geschützte Sole zeigten nach dem Eindampfen Gallertbildung, die aber gegenüber den anderen Dextrinsolen eine Verzögerung dieser Gallertbildung durch das zugesetzte Glyzerin aufwiesen. Beim Erhitzen unter Druck auf 120° C ließen sich gallertige $Ta_2O_5$-Sole nicht mehr verflüssigen, wohl aber Dextrin allein. Mit auf diese Weise vorbehandeltem Dextrin konnten Sole mit einem Gehalt von 7% an $Ta_2O_5$ hergestellt werden. Die Zunahme der Viskosität verhinderte weitere Konzentrationssteigerungen. Jedoch zeigten die Sole bereits bei dieser Konzentration einen guten Röntgenschatten. Analog konnten auch mit Gummi arabicum geschützte elektrolytarme Sole nach der Alkoholatmethode hergestellt werden. Wurden dazu 2 ml alkoholischer $TaCl_5$-Lösung auf 200 ml verdünnt, mit einer Heizplatte auf 70° C vorgewärmt und 15 Minuten bei 90° C mit dem UT hydrolysiert, so konnte bei einer Menge von 0,2821 g Gummi arabicum keine Ausfällung beobachtet werden. Dieses Verhalten steht damit im Gegensatz zu den anderen mit Gummi arabicum geschützten Solen, bei denen nach der Vereinigung der alkoholischen $TaCl_5$-Lösung mit der Gummi-arabicum-Lösung sofort Trübung bzw. Flockung eintrat. Auch hier konnte die Sole wegen der zunehmenden Viskosität nicht über 7% gebracht werden.

Abb. 4. Dextringeschütztes Tantalpentoxydsol (7,63% $Ta_2O_5$) im Vergleich mit festem Tantalpentoxyd, aufgenommen bei 75 kV und 0,08 sec auf Röntgenfilm

### Charakterisierung der Sole

Zur Untersuchung der Ladung wurde die Wanderungsrichtung der Sole im elektrischen Feld geprüft. Die Kolloide wurden in ein mit

2 Hähnen und 2 Platinelektroden ausgestattetes U-Rohr gefüllt und mit sehr verdünnter Ammonnitratlösung oder mit Dispersionsmittel (Ultrafiltrat) überschichtet. Vor dem Einschalten des Gleichstroms wurde nach Öffnen der Hähne geprüft, ob nicht durch Konzentrationsunterschiede bereits eine Bewegung hervorgerufen wird, und dann langsam die Spannung von 5 auf 200 V gesteigert.

Ungeschützte $Ta_2O_5$-Sole flockten im elektrischen Feld. Mit 0,42 g Dextrin pro 0,5 g $Ta_2O_5$ versetzte Sole, wobei als Überschichtungsmittel sehr verdünnte HCl diente, zeigten eindeutig Kataphorese.

Neutralisierte Tantalpentoxydsole mit demselben Dextrinzusatz flockten in dem der Anode zugekehrten Schenkel des U-Rohres. Wurde die Dextrinmenge über 0,85 g pro 0,5 g $Ta_2O_5$ erhöht, so wanderten die Sole im elektrischen Feld nicht mehr. Gleiches Verhalten zeigten auch die nach der „Alkoholatmethode" hergestellten und mit Dextrin geschützten $Ta_2O_5$-Sole. In eingedampften dialysierten Solen konnten keine Wanderungen mehr beobachtet werden.

Wird zum Schutz von $Ta_2O_5$-Solen Gummi arabicum, ein ausgesprochen negatives Kolloid, verwendet, so zeigte ein neutralisiertes mit 1,224 g Gummi arabicum pro 0,5 g $Ta_2O_5$ eindeutig Kataphorese, da die Menge an Gummi arabicum wahrscheinlich noch nicht genügte, um das $Ta_2O_5$-Sol zu entladen. Wurde der Schutzkolloidzusatz auf 2,012 g erhöht, so wanderten die Sole nach beiden Seiten. Bei größeren Gummi-arabicum-Mengen bewegte sich die Sole deutlich zur Anode. Ebenso bewegten sich saure, mit einem Überschuß desselben Schutzkolloids versetzte Sole mit scharfer Grenzfläche gegen die Anode. Als Überschichtungsmittel diente Leitfähigkeitswasser, das mit wenig Salzsäure oder Natriumchlorid versetzt worden war. Eingedampfte, nach der Alkoholatmethode hergestellte dialysierte Sole zeigten ebenfalls Anaphorese.

Glyzerinhaltige Sole flockten im elektrischen Feld und verhielten sich erst bei Überschüssen über 42,57 g Glyzerin pro 0,5 g $Ta_2O_5$ ähnlich den dextringeschützten Solen.

Nach diesen Versuchen müssen die durch das Hydrolyse-Dispergier-Verfahren hergestellten Tantalpentoxydsole ähnlich wie die meisten Metallhydroxydsole, wie z. B. $Fe_2O_3$- und $Al_2O_3$-Sole, positiv geladen sein. Im Gegensatz dazu erhielten O. Hauser und A. Lewitt (1) durch Dialyse einer Natriumtantalatlösung ein negatives Sol. Aus den Untersuchungen geht eindeutig hervor, daß große Mengen von Gummi arabicum umladend wirken und Glyzerin in Einklang mit den vorhergehenden Beobachtungen nur eine stabilisierende Wirkung, aber keinen ausgesprochenen Schutz auf Tantalpentoxydsole ausübt.

**Röntgenaufnahmen**

Zur Prüfung der Tantalpentoxydsole auf ihre Tauglichkeit als Röntgenkontrastmittel wurden verschiedene Aufnahmen bei 0,08 sec und 57 kV auf Röntgenfilm und bei 0,2 sec und 67 kV auf Röntgenpapier angefertigt. Zum Vergleich der Schattenwirkung wurde ein Reagenzglas mit festem Tantalpentoxyd und ein weiteres mit Wasser gefüllt mitaufgenommen.

Stabile Sole wurden durch Verdünnung von 2 ml alkoholischer Tantalchloridlösung auf 800–1600 ml, Hydrolyse derselben durch Erwärmen auf 80° C hergestellt. Anschließend wurden sie kurz vordialysiert, elektrodialysiert und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Die nötige Dextrinmenge betrug 0,8 bis 2,5 g Dextrin pro 0,5 g $Ta_2O_5$ und wurde in 2 Anteilen hinzugefügt, um die Hydrolyse nicht zu behindern.

Die Schwärzung eines Sols mit 7,63% $Ta_2O_5$ war der vom festen Tantalpentoxyd sehr ähnlich und ausreichend für einen Röntgenkontrast (Abb. 4).

Ebenso erzeugten die negativen mit 0,7852 bis 3,2890 g Gummi arabicum geschützten und analog zu der Verdünnung hergestellten Sole die gleiche Wirkung, da sie ebenfalls 7,0% Tantalpentoxyd enthielten.

**Elektronenmikroskopische Aufnahmen**

Von sehr verdünnten, mit Dextrin bzw. Gummi arabicum geschützten Tantalpentoxydsolen wurden Präparate angefertigt und im Elektronenmikroskop beobachtet. Die Teilchen wiesen in beiden Fällen eine Größe auf, die den Wert von 1 $\mu$ nicht überschritt. Durch die verwendeten Schutzkolloide waren beide Bilder sehr dunkel, und es wurde deshalb von einer Aufnahme Abstand genommen.

*

Durch eine kombinierte Methode gelang es, durch Hitzehydrolyse einer alkoholischen Tantalpentoxydchloridlösung bei 90° C und gleichzeitig mechanisches Dispergieren der Partikel in statu nascendi feinteilige positiv geladene $Ta_2O_5$-Sole herzustellen. Um das Ultra-Turrax-Dispergiergerät (8000 U/min) anwenden zu können, mußte der Ausgangslösung eine bestimmte Schutzkolloidmindestmenge zugesetzt werden. Diese ist je nach

Art des Schutzkolloides verschieden und eindeutig von der Verdünnung abhängig.

Während bisher die Messung der Schutzwirkung eines Schutzkolloides durch die Goldzahl bzw. durch die anderen Schutzzahlen definitionsgemäß nur bei einer bestimmten Verdünnung möglich war, konnte durch die erstmalige Heranziehung des Ultra-Turrax zur Ermittlung der Schutzwirkung diese bei allen Verdünnungen quantitativ bestimmt werden. Die sich daraus ergebende Kurve wurde für Dextrin, Gummi arabicum und Glyzerin ermittelt und ist zur Charakterisierung eines Schutzkolloides besser geeignet als die Schutzzahlen.

Eine Konzentration von 7,64 % $Ta_2O_5$ (im Trockenrückstand) konnte bei den mit Dextrin geschützten positiven Solen wegen zunehmender Viskosität nicht überschritten werden. Auftretende Gallertbildung konnte durch Vorbehandlung von Dextrin allein durch Druckerhitzung bei 120 ° C durch 2 Stunden aufgehoben werden. Mit großen Mengen Gummi arabicum versetzte $Ta_2O_5$-Sole zeigten negative Ladung und konnten ebenfalls wegen zunehmender Dickflüssigkeit nicht über 7 % gebracht werden. Die Schutzwirkung von Glyzerin auf $Ta_2O_5$-Sole war gering, wohl besaß es eine stabilisierende Wirkung und verschob den Hydrolysenpunkt auf 98° C.

Ionenarme Sole konnten durch Eingießen einer absolut alkoholischen Tantalpentachloridlösung in eine solche von Natriumalkoholat, Abzentrifugieren des ausgeschiedenen Natriumchlorids und nach Stabilisation mit Glyzerin analog der beschriebenen Hydrolysenmethode erhalten werden.

Wegen der Empfindlichkeit der Schutzkolloide gegen Hitze durften die Sole nur durch Eindampfen im Vakuum bei Temperaturen bis 35° C konzentriert werden. Alkoholfällungen von mit Dextrin oder Gummi arabicum geschützten Solen konnten wegen wahrscheinlicher Bildung von Isopolysäuren durch den Wasserentzug nicht regeneriert werden. Konzentrierte Sole konnten in Fiolax-Glas durch Erhitzen unter Druck bis 100° C sterilisiert werden. Bereits 7 %ige Tantalpentoxydsole ergaben bei 57 kV und 0,08 sec guten Röntgenkontrast. Bei Aufnahme auf Röntgenpapier wurde mit 62 kV und 0,2 sec ebenfalls gute Schattenwirkung erzielt. Bei den im Elektronenmikroskop beobachteten Solen lag die Teilchengröße unter 1 $\mu$.

Damit erfüllten die hergestellten $Ta_2O_5$-Sole in chemischer Hinsicht die in der Einleitung aufgestellten Bedingungen für ein Röntgenkontrastmittel. Angesichts der Lücke in der Literatur über die Pharmakologie von kolloider Tantalsäure müßte erst durch Tierversuche festgestellt werden, in welcher Weise geschützte $Ta_2O_5$-Sole vom Warmblütler-Organismus vertragen und nicht etwa von einem Organ bevorzugt gespeichert werden.

*Zusammenfassung*

Die Herstellung von Tantalpentoxydsolen für Röntgenkontrastmittel durch Hitzehydrolyse einer alkoholischen $TaCl_5$-Lösung bei gleichzeitiger mechanischer Dispergierung und Stabilisierung der resultierenden Sole durch körperverträgliche Schutzkolloide wird beschrieben.

*Schrifttum*

1) Hauser, O. und A. Lewitt, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 102 (1912).
2) Weiß, L. und M. Landecker, Z. anorg. Chem. **64**, 65 (1909).
3) Ornig, E., Diplomarbeit 1950 unter der Leitung von G. Jantsch, TH Graz.
4) Kohlschütter, A. und A. Frey, Z. f. Elektroch. **22**, 145 (1916).
5) Frz. Pat. Nr. 740, 229, Hersteller Chem. Fabrik Heyden A.G. Dresden.
6) MacMahon, Murphy and Bates Rev. Gastroenterol **14**, 155 (1947).
7) Bauer, K. H., Das Krebsproblem, (Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1949).
8) Schäfer, H., Naturwiss. **31**, 383 (1943); Strahlentherapie **77**, 613 (1944); **78**, 563 (1944).
9) Eirich, F., Trans. Soc. Faraday **31**, 415 (1935).
10) Schäfer, H. und Chr. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 106 (1951).
11) Zsigmondy, R., Kolloidchemie, 5. Aufl., 1. Teil, Kap. 80.
12) Lae, C., Amer. J. Science **41**, 482 (1891).
13) Lottermoser, A. und E. V. Meyer, J. prakt. Chemie **56**, 242 (1897).
14) Kuhn, A., Koll. chem. Taschenbuch, Akademische Verlagsgesellschaft, (Leipzig 1944) 276.
15) Uecki, R., Arch. exp. Path. Pharmakol. **104**, 239 (1914).
16) Gutbier, A., Z. anorg. Chem. **32**, 350–355 (1902); Kolloid-Z. **4**, 184, 256 (1909); **5**, 49 (1909); **15**, 193 (1914).
17) Samec, M. und H. Haerdtl, Kolloid-Beiheft **12**, 281 (1920).

Graz, am 1. Sept. 1953.

*Aus dem Chemischen Laboratorium der Osaka Universität und Siomi-Institut für chemische und physikalische Forschung, Osaka (Japan)*

# Untersuchung der Emulsion durch Hochdruck-Düsenspritzung

*Von Naoyasu Sata, Hiroji Sasaki und Yukio Harisaki*

*Mit 4 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen*

(Eingegangen am 27. Oktober 1956)

## Einleitung

Zur Herstellung einer stabilen Emulsion ist bekanntlich die Anwesenheit von einer oder mehreren dritten Substanzen – Stabilisatoren, Emulgatoren usw. – unbedingt notwendig. Als Stabilisatoren werden alle möglichen Substanzen verwendet: wasserlösliche, öllösliche, sowie feste Pulver, je nach den Emulsionstypen, Öl in Wasser (O/W) und Wasser in Öl (W/O) (1).

Von diesen Stabilisatoren sind besonders die synthetischen oberflächenaktiven Substanzen wichtig, die statt der bisherigen Natursubstanzen und Fettseifen praktisch immer stärker angewendet werden. Da für die Erklärung des Stabilisierungsmechanismus die Löslichkeit der Stabilisatoren im Dispersionsmittel ein wichtiger Parameter ist, sind für die Wirkungsweise Versuche zur Emulsion mit einem Stabilisator, welcher sowohl in Wasser als auch in Öl löslich ist, von besonderem Interesse. Für derartige Stabilisatoren hat man besonders unter nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen viele Beispiele. Andrerseits gibt es zur Herstellung einer Emulsion zahlreiche Methoden und Apparaturen, je nach den Emulsionstypen, sowie den physikalisch-chemischen Eigenschaften (Viskosität, Dichte, Grenzflächenspannung, Löslichkeit usw.) der zu mischenden Komponenten, sowohl zum praktischen wie für den wissenschaftlichen Zweck (2).

Für unsere Versuche haben wir die Düsenprüfmaschine für Dieselmotoren zur Emulsionsherstellung verwendet.

Diese hat folgende Vorteile:

1. Die Dispergierung auch kleiner Mengen einer Flüssigkeit von beliebiger Viskosität ist möglich, da das Hubvolumen der Plungerpumpe nur 0,78 ccm beträgt, Düsen bis herab zu 0,05 mm Durchmesser erhältlich sind und der Spritzdruck leicht über 1000 Atm. erhöht werden kann (3).
2. Man kann beide Typen, O/W wie W/O, herstellen, und zwar stellt die Einspritzflüssigkeit stets die disperse Phase (Tröpfchenflüssigkeit) dar.
3. Die Dispersität ist um so größer, je höher der Einspritzdruck ist (4).
4. Das Einmischen von Luft ist völlig ausgeschlossen, so daß keine Schaumbildung auftreten kann, die oft Komplikationen hervorruft.

Die Hochdruck-Einspritzmethode zur Emulsion wurde schon von Kiyama untersucht. Aber die Einspritzmenge ist so groß, daß die Wiederholung seiner Versuche nicht einfach ist (5). Nachstehend haben wir nun mit der oben genannten Apparatur die Emulsionsbildung und den Mechanismus der Stabilisierung bei einigen Stabilisatoren, die sowohl in Wasser wie auch in Öl löslich sind, studiert.

## Apparatur

Wir haben eine Düsenprüfmaschine der Firma Diesel-Kiki GmbH. in Tokyo von Model-Bosch verwendet. Die Bohrung und der Hub der Plungerpumpe ist $10 \times 10$ mm, das Hubvolumen beträgt also 0,785 ccm. Der Einspritzdruck wurde vorläufig auf 300 Atm. fixiert. Als Düse haben wir eine 0,05 mm Hohldüse verwendet. Eine eingehende Untersuchung der Abhängigkeit von Spritzdruck und Düsendurchmesser wurde bis auf weiteres verschoben. Nach einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Emulgierung von der Eintauchtiefe im Dispersionsmittel kaum abhängig ist, wenn nur die Düsenspitze in demselben eintaucht.

Bei den Versuchen wurde die Düse 1–3 mm unter der Oberfläche der Dispersionsflüssigkeit gehalten. Der Abstand von der Düsenspitze bis zum Boden beträgt 40 mm. Abb. 1 gibt eine schematische Skizze der Einrichtung wieder.

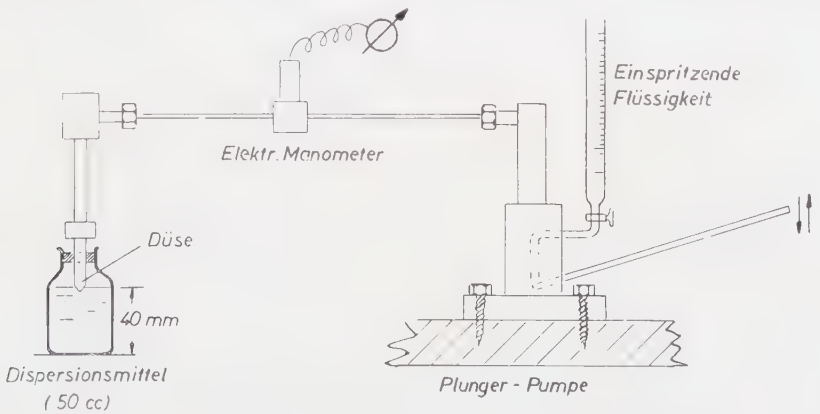



Abb. 1. Untersuchung der Emulsion durch Hochdruck-Düsenspritzung

## Stabilisatoren

Wegen der leichten Reinigung wurde einfachheitshalber als Öl zunächst Benzol verwendet. In 50 ccm Dispersionsmittel (Wasser bzw. Benzol) wurde eine gewisse Menge an disperser Phase (Benzol bzw. Wasser) eingespritzt. Die eingespritzte Menge wurde aus einigen Lehrversuchen zu 0,7 + 0,05 ccm (theoretisch 0,785 ccm) festgestellt. Die KAO-Seifenfabrik stellte uns freundlicherweise einige nichtionische oberflächenaktive Substanzen (OAS) zur Verfügung, die sowohl in Wasser wie in Öl löslich sind. Von diesen haben wir zuerst in einigen Vorversuchen geprüft, inwieweit sie für beide Emulsionstypen, O/W und W/O, als Stabilisatoren wirken. Für den O/W-Typ erweisen sie sich sämtlich als gut wirksam, während für den W/O-Typ die Wirksamkeit sehr unterschiedlich ist (Tab. 1).

Das liegt wohl an der Verschiedenheit des Grades von Hydrophobität und Hydrophilität dieser OAS, d.h. am sogenannten HLB (Hydrophile und hydrophobe Balance) (6), der sich schwer genau präzisieren läßt.

Wir haben nun weitere Versuche mit EMASOL-4130 ausgeführt, die die besten Resultate ergaben (Tab. 1). Seine physikalisch-chemischen Eigenschaften sind folgende:

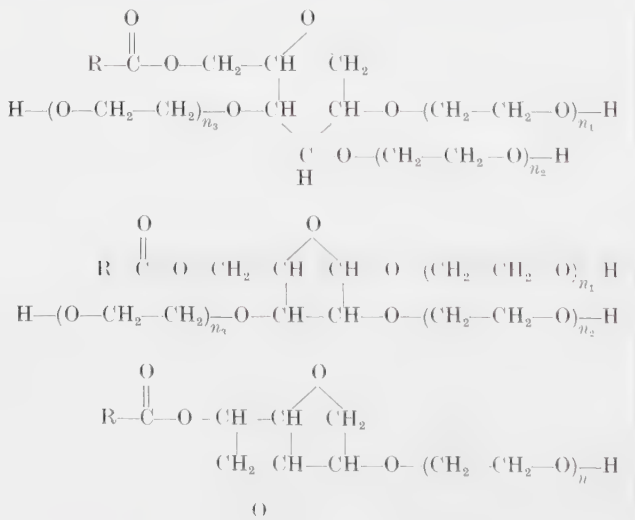
Tabelle 1

| OAS-Nr. | Emasol 4130 | | Emasol C | | Emasol 130 | | Emasol 3112 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Disperse Phase | 1% wässeriger OAS-Lösung (0,7 ccm) | | | | | | | |
| Disp.-Mittel (50 ccm) | Benzol allein | 1% OAS Lösung | Benzol allein | 1% OAS Lösung | Benzol allein | 1% OAS Lösung | Benzol allein | 1% OAS Lösung |
| Gleich danach | Undurchsichtig weiß-trübe Emulsion | | | | | | | |
| Nach 3 Stunden | Keine Änderung, undurchsichtig | Scheidet gelbliches Tropfen-Sediment aus. Flüssigkeit noch undurchsichtig | Halbdurchsichtig mit Sediment | Scheidet gelbliches Tropfen-Sediment aus | Scheidet weißes Tropfen-Sediment aus. Flüssigkeit halbdurchsichtig | Scheidet gelbliches Tropfen-Sediment aus. Flüssigkeit halbdurchsichtig | Scheidet weißes Tropfen-Sediment aus | |
| Nach 1 Tag | | | | 1/5 von oben ganz klar | | | Flüssigkeit undurchsichtig | 1/2 von oben ganz klar |
| Nach 3 Tagen | Fast undurchsichtig | 1/4 von oben ganz klar | Fast ganz klar | 1/2 von oben ganz klar, unten undurchsichtig | Fast ganz klar abgesetzt | | | 2/3 von oben ganz klar |
| Nach 6 Tage | Ganz klar abgesetzt | Noch fast undurchsichtig | Ganz klar abgesetzt | Noch fast undurchsichtig | Ganz klar abgesetzt | | | |

EMASOL-4130: bräunlich-gelbes Fett;

Verunreinigungen: Wasser, $Na_2SO_4$, Polyäthylenoxyd, Ölsäure, Mittleres Molekulargewicht: 1746.

Es soll ein Gemisch folgender Verbindungen sein:



$n = n_1 + n_2 + n_2 \doteq 30$

R: $CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—$

Seine kritische Mizellenkonzentration (CMC) beträgt in Wasser 0,03% und in Benzol 0,5%. Diese CMC wurden durch Solubilisationsversuche von Farbstoffen bestimmt (Tab. 2).

Tabelle 2

Solubilisationsversuche von Methylgelb (wasserunlöslich) und Rhodamin-B (benzolunlöslich) zur CMC-Bestimmung von EMASOL-4130

| Methylgelb geschüttelt in EMASOL-Lösung in Wasser | Rhodamin-B geschüttelt in EMASOL-Lösung in Benzol |
|---|---|
| Gelbtrübe Suspension zwischen 0,007–0,02% EMASOL, aber ganz durchsichtig gelbe Lösung bei 0,03%. CMC ist also 0,025% | Zwischen 0,1–1,04% EMASOL-Konzentration, ein merklicher Umschlag des Farbtons ersichtlich. CMC ist also ca. 0,5% |

Ob für EMASOL-4130 in Benzol bzw. Wasser die Mizellenbildung im definierten Sinne verläuft, kann man zwar noch nicht sagen, aber man kann erkennen, daß der Dispersions- oder Lösungszustand des Farbstoffes sich bei einer bestimmten EMASOL-Konzentration verändert (7).

## Abhängigkeit von Emulgierung und OAS-Konzentration in O/W-Emulsion

Wir haben zuerst die Emulgierung von Benzol in wäßrigen OAS-Lösungen verschiedener Konzentrationen untersucht. Das Einspritzvolumen beträgt ca. 0,7 ccm. Die Resultate sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Aus der Tabelle ersieht man, daß das Stabilisierungsgebiet des Emasol innerhalb des Konzentrationsbereiches von 0,001–0,003% liegt. In sehr verdünnter Emasollösung koaleszieren die dispergierten Benzoltröpfchen mit der Zeit wieder zu klarem Benzol, während in Emasollösung von der Konzentration größer als 1% eingespritztes Benzol in Tröpfchen sich allmählich ohne jegliches mechanisches Schütteln solubilisiert. In unserem Fall betrachten wir die aufgerahmte Sahne (schwimmende Benzol-Tröpfchenaggregate) auch noch als stabile Emulsion, falls sie nicht weiter zu sichtbaren Tropfen koalesziert.

## Temperaturabhängigkeit der Emasol-stabilisierten O/W-Emulsionen

Die Trübung ist im allgemeinen das einzige Anzeichen, an dem man den Zustand der Emulsion am einfachsten feststellen kann. Aber die Lösungen nichtionischer OAS sind ebenfalls bekannt hinsichtlich ihrer eigentümlichen Trübungserscheinung. Und zwar gibt es in einem bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereich den sogenannten „Wolkenpunkt" (Cloud point).

Wir haben nun eine Serie der oben hergestellten Emulsionen in Reagenzgläser eingeschmolzen und deren Trübungsverhalten bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Tatsächlich zeigen sich merkwürdige Trübungs-, Trennungs- und Zustandsänderungen (siehe Abb. 2).

Der Wolkenpunkt läßt sich bei den Konzentrationen über 0,03% und bei Temperaturen über 55° C erkennen.

Tabelle 3

<table>
<tr><td>Emasol-Konzentration %</td><td>0,0004</td><td>0,003</td><td>0,07</td><td>0,03</td><td>0,5</td><td>1,0</td><td>1,5</td><td>2,0</td></tr>
<tr><td>Nach 1 Stunde</td><td colspan="5">Dicke homogene Emulsion</td><td colspan="3">Fast undurchsichtig bis halbdurchsichtig</td></tr>
<tr><td>Nach 8 Stunden</td><td colspan="2">Scheidet Sahne aus. Flüssigkeit weiß trübe</td><td colspan="6">Keine Änderung,</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Nach 24 Stdn.</td><td colspan="2" rowspan="2">Scheidet mehr Sahne aus, in der Benzoltropfen sichtbar. Flüssigkeit weiß-trübe</td><td rowspan="2">Dicke homogene Emulsion mit weniger Sahne</td><td colspan="2" rowspan="2">dicke homogene Emulsion</td><td colspan="3">Geschieht Solubilisation</td></tr>
<tr><td>Bläuliche Opaleszenz mit weißer Trübung</td><td>Mehr Opaleszenz, weniger Trübung</td><td>kaum Trübung</td></tr>
<tr><td>Nach 5 Tagen</td><td colspan="3"></td><td colspan="2">Trübung weniger</td><td colspan="2">Mehr solubilisiert. Trübung und Opaleszenz weniger</td></tr>
<tr><td>Nach 10 Tagen</td><td colspan="2">Aus Sahne scheidet klare Benzol-Schicht</td><td>Sahne u. halbdurchsichtige Flüssigkt.</td><td colspan="2">Scheidet Sahne aus. Flüssigkeit weiß trübe</td><td colspan="2">Ganz klar mit bläulicher Opaleszenz</td><td>Ganz klar ohne Opalesz.</td></tr>
<tr><td>Nach 20 Tagen</td><td colspan="2">Vollkommen getrennt in zwei klare Schichten</td><td>Klares Benzol, Sahne und halbdurchsichtige Schicht</td><td>Sahne und weiß-trübe Flüssigkeit</td><td>Sahne mit undurchsichtiger Emulsion</td><td>Fast vollkommen klar solubilisiert</td><td colspan="2">Vollkommen klar solubilisiert</td></tr>
</table>

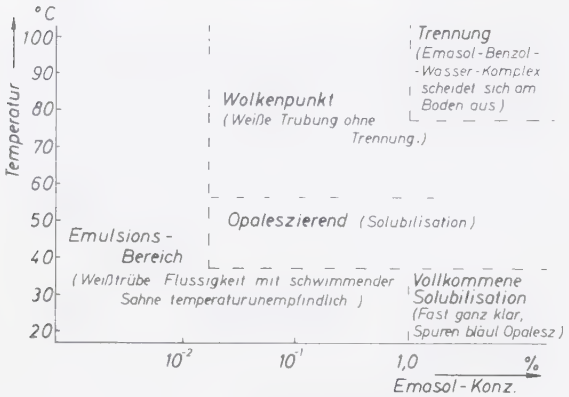



Abb. 2. Zustandsdiagramm

Ein solubilisiertes System mit mehr als 1,2% Emasol scheidet sich bei einer Temperatur von über 78°C als gelbliches Öl am Boden des Reagenzglases aus.

## Über die Natur des solubilisierten Systems (Wolkenpunkterscheinung)

Die solubilisierten Systeme mit Konzentrationen über 1,2% Emasol zeigen interessante Trübungs- und Trennungserscheinungen (Wolkenpunkt) bei Temperaturen oberhalb 55°C. Das oberhalb 78°C in zwei Schichten getrennte System bleibt ohne Veränderung nach Abkühlen auf Zimmertemperatur getrennt, geht aber durch schwaches Schütteln oder Umrühren wieder in eine undurchsichtige dicke Emulsion über. Diese Emulsion bleibt zwar monatelang stabil. Um sie wieder in einen klar solubilisierten Zustand zu bringen, muß man sie über 30 Stunden kräftig schütteln oder über 15 Minuten mit kräftigem Ultraschall behandeln, selbstverständlich ohne dabei die Temperatur zu erhöhen. Daraus könnte man schließen, daß die oben beschriebenen drei Zustände – die weiß-trübe Emulsion, das klar solubilisierte System und das Emasolöl-Zweiphasen-System – scheinbar alle thermodynamisch stabil sein können, nur daß ein ziemlich hoher Energiepaß sie bei Zimmertemperatur trennt. Diese Abhängigkeit kann man schematisch folgendermaßen ausdrücken (Abb.3):

Um dieses Verhalten noch genauer zu betrachten, wurden noch folgende Versuche angestellt: in 50 ccm 2%iger wäßriger Emasol-Lösung lassen sich 0,5 ccm reines Benzol durch 8–10stündiges Schütteln leicht solubilisieren. Wie ist es mit der Solubilisation mit benzolischer Emasollösung in reinem Wasser? 0,5 ccm benzolischer Emasollösung (10 mg Emasol in 0,5 ccm Benzol) lassen sich ebenfalls leicht in 50 ccm reinem Wasser innerhalb von zwei Tagen ohne Schütteln solubilisieren, dagegen ist eine Lösung von 100 mg Emasol in 0,5 ccm viel schwerer in reinem Wasser solubilisierbar trotz der höheren Emasolkonzentration. Es bedarf hier langstündigen Schüttelns oder einer Ultraschallbehandlung. Daraus ersieht man, daß das Emasol aus benzolischer Lösung umso schwerer in reines Wasser diffundierbar ist, je konzentrierter das Emasol in Benzollösung war.

## Vorversuche an Emulsion vom W/O-Typ

Das eigentümliche Verhalten von Emasol wird verständlicher, wenn es von der Seite des W/O-Typs aus betrachtet wird.

In 50 ccm benzolischer Lösung von Emasol (1%) läßt sich 0,5 ccm Wasser durch schwaches Schütteln zur undurchsichtigen beständigen W/O-Emulsion dispergieren, obwohl ein Tropfen Wasser unemulgiert am Boden verbleibt. Versucht man jedoch umgekehrt 0,5 ccm wäßrige Lösung von Emasol (0,5 g Emasol in 0,5 ccm Wasser) mit 50 ccm reinem Benzol zu schütteln, so scheidet sich an der Reagenzglaswand sofort eine weiße, klebrige Gelmasse ab, und die Benzolschicht bleibt ganz klar. Die vorher beschriebene beständige W/O-Emulsion aus 0,5 ccm Wasser in 50 ccm benzolischer Emasollösung erleidet auch die gleiche Koagulation, wenn man sie länger schüttelt. Dann scheidet sich die wäßrige disperse Phase als klebrige Gelmasse ebenfalls an der Wand aus. Das Benzol als Dispersionsmittel bleibt ganz klar zurück.

Daraus muß man schließen, daß dieses nichtionische Emasol-4130 im System mit einem Überschuß an Wasser mit wenig Benzol und im System mit einem Überschuß an Benzol mit wenig Wasser sich völlig verschieden verhält. Das steht im Einklang mit seinem HLB (hydrophiles-lyophiles ballance), das mit dem Wert 16 stark zu der hydrophilen Seite neigt.

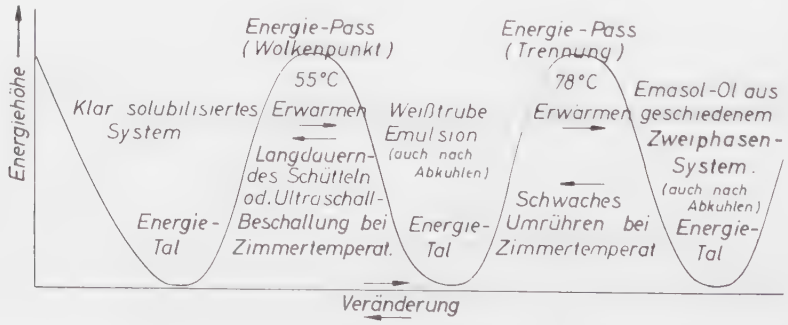



Abb. 3. Vgl. Text

## Schlußbemerkung

Emulsionen aus Wasser und Benzol der Typen O/W und W/O kann man herstellen mit dem Hochdruck-Düsenspritzgerät mit nichtionischen wasser- sowie benzollöslichen OAS (Emasol 4130) als Stabilisator. Da aber der HLB-Wert des Emasols stärker zur hydrophilen Seite neigt, ist der O/W-Typ viel leichter erhältlich und beständiger als der W/O-Typ. Wenn man eine Struktur des Emasols wie in Abb. 3 annimmt, könnte man den Stabilisierungsmechanismus der Emulsionen und die Struktur der solubilisierten Mizellen wie in Abb. 4 modellmäßig darstellen.

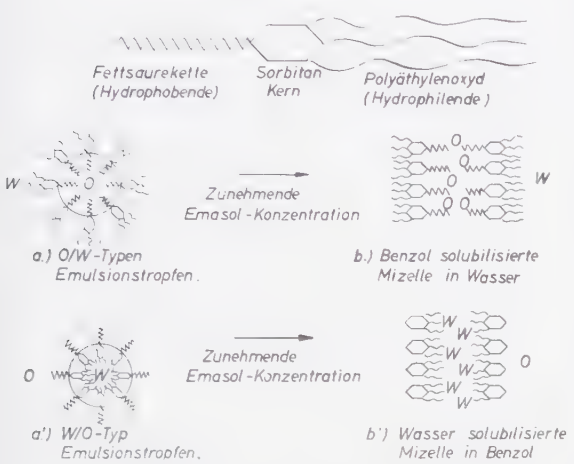



Abb. 4. Vgl. Text

Weshalb die Mizelle (b) in Wasser völlig klare Mizellenlösung ergibt, wohingegen Mizelle (b') in Benzol zur klebrigen, weißen Gelmasse koaguliert, könnte daran liegen, daß zwischen den Polyäthylenoxydketten von Emasol und Wasser Wasserstoffbindungen vorhanden sind. Emasolmizellen dispergieren nämlich bei Überschuß von Wasser, d. h. im Fall vom O/W-Typ, da Benzol in sich solubilisiert zu einer klaren Mizellenlösung im definierten Sinne (Modell b), wohingegen bei Benzolüberschuß, nämlich beim W/O-Typ, die Polyäthylenoxydketten des Emasol eine Netzstruktur mit kleineren Mengen von Wasser durch Wasserstoffbindung bilden, die sich nicht durch Eindringen von weiterem Benzol aufweiten läßt. So kann das Benzol nur in mikroskopischen Tropfen in diese Netzstruktur eindringen, wodurch die weiße, klebrige Gelmasse ausgebildet wird.

*Zusammenfassung*

1. Die Emulsionsbildung und der Stabilisierungsmechanismus für nichtionische oberflächenaktive Substanzen als Stabilisatoren wurde unter Anwendung eines Hochdruck-Düsenspritzgerätes untersucht.

2. Die Emulgierung und Stabilisation der Emulsionen von O/W und W/O-Typen sind stark abhängig von den Gleichgewichten der Hydrophilität und Hydrophobität des nichtionischen Stabilisators.

3. Die Emulsionen vom O/W-Typ zeigen merkwürdige Trübungs-, Phasentrennungs- und Solubilisationsvorgänge bei variierenden Temperaturen, die mit dem sogenannten Wolkenpunkt nichtionischer oberflächenaktiver Substanzen im Zusammenhang stehen.

*Schrifttum*

1) Manegold, E., Emulsionen (Heidelberg 1952); C. G. Sumner, Clayton's Emulsions and their technical Treatment (London 1954).

2) Ebendort: Manegold, S. 39; Sumner, S. 480.

3) Treabnigg, E., Der Einblase- und Einspritzvorgang bei Dieselmaschinen (Berlin 1925).

4) 5) Kiyama, R., Rev. physic. Chem. **21**, 82 (1952).

6) Pamphlet of Atlas Powder Co. "Surface Active Agents"; Chem. Eng. News, **33**, 1976 (1955).

7) Sasaki, H., H. Okuyama und S. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **29** (1956). Nr. 7; M. E. L. McBain und E. Hutchinson, Solubilisation (New York 1955).

8) Maclay, W. N., Journ. Colloid Sci. **11**, 272 (1956).

# Wissenschaftliche Kurzberichte

*Kurz-Mitteilungen sichern rasch* ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

***Herausgeber und Verlag***

*Aus dem physikalischen Laboratorium der Pintsch Bamag AG., Berlin NW 87*

## Über Radiolyse in Gallerten

*Von Rudolf Auerbach*

*Mit 1 Abbildung*

(Eingegangen am 30. April 1957)

Die primären Wirkungen von Gammastrahlen auf Materie bestehen vorwiegend im Photoeffekt (< 0,5 MeV), im Comptoneffekt (0,5 ... 3 MeV) und in der Paarbildung (> 3 MeV). Die angegebenen Bereiche der Quantenenergien überschneiden sich beträchtlich, sind aber an Mindestwerte gebunden. Mannigfaltige chemische Reaktionen treten als Folgeerscheinung auf, u. a. auch gasförmige Zersetzungsprodukte bei der „Radiolyse" des Wassers (1).

Abb. 1. Radiolyse in Kieselsäuregallerte

In Kieselsäuregallerten bleiben die entbundenen Gase lokalisiert, wie Abb. 1 zeigt. Dabei wurde eine aus Natronwasserglas und Schwefelsäure hergestellte ca. 5%ige Gallerte benutzt. Die Küvette wurde während 170 Stunden der Strahlung eines 3 Curie starken Kobalt-60-Strahlers ausgesetzt. Dieser befand sich etwa 1 cm unterhalb der Mitte, so daß die unteren Partien eine Dosis von einigen Millionen Röntgeneinheiten erhalten haben.

Die entbundenen Gasblasen haben die in Gallerten bekannte linsenförmige Gestalt. Gelatinegallerten zeigen diese Erscheinung nicht, offenbar weil die aktivierten Bestandteile der Lösung chemisch gebunden werden. Über Reaktionen mit in Kieselgallerten suspendierter Jodstärke wurde a. a. O. berichtet (2).

*Schrifttum*

1) Hanle, W., Künstliche Radioaktivität. 2. Aufl. (Stuttgart 1952); W. Hanle, Atomkernenergie **1**, 84 (1956).

2) Auerbach, R., Chem. Ztg. **81**, 3 (1957).

*Aus dem Laboratorium des Fachverbandes der Süßwarenindustrie, Köln, und aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Haake KG, Berlin-Düsseldorf*

## Couette-Meßeinrichtung mit aufgerauhten Zylindern

*Von A. Fincke und W. Heinz*

(Eingegangen am 9. April 1957)

Bekanntlich wird als Meßeinrichtung bei Rotationsviskosimetern vornehmlich die Couette-Meßeinrichtung benutzt. Diese Meßeinrichtung gestattet die Strömungsverhältnisse mathematisch zu erfassen, so daß das Geschwindigkeits- oder Schergefälle und die Schubspannung aus dem Drehmoment am inneren Zylinder und der Umdrehungsgeschwindigkeit des äußeren oder inneren Zylinders ermittelt werden können. Bei der mathematischen Behandlung wird jedoch in jedem Fall, also auch bei grobdispersen Systemen, vorausgesetzt, daß die Substanzen an den Zylinderwandungen ohne Phasentrennung haften. Die Oberflächenbeschaffenheit der Zylinderflächen, also ihr Rauhigkeitsgrad, sollte mithin keinen Einfluß haben auf die Strömung. Es sind schon früher Versuche an Newtonschen Substanzen mit angerauhten Zylindern angestellt worden, und es wurde festgestellt, daß keine Unterschiede zwischen glatten und aufgerauhten Flächen bestehen. Es war somit scheinbar sichergestellt, daß fluide Substanzen im allgemeinen an den Zylinderwandungen haften. Allerdings ist es bekannt, daß einige spezielle Substanzen Gleiteffekte durch Phasentrennung zeigen können (1, 2).

Bei den plastischen Substanzen interessiert die Größe der Fließgrenze. Die genaue Kenntnis der Fließgrenze ist zunächst einmal wesentlich aus praktischen Gründen, und zwar für die Ermittlung des Fließverhaltens von Überzügen und dergl., im übrigen aber auch aus

theoretischen Gründen, da sie zu entscheiden gestattet, ob eine plastische Substanz ein sogenannter Bingham-Körper ist oder nicht. Die Fließkurve eines Bingham-Körpers ist bekanntlich eine Gerade, die in dem Punkt $\tau_0$, eben der Fließgrenze, auf der Abszisse beginnt. Andere plastische Substanzen weisen gekrümmte Fließkurven auf („quasiplastische" Substanzen). Wenn eine Substanz idealplastisch ist, so braucht die Fließgrenze nicht unmittelbar gemessen zu werden, sondern es genügt, 2 Punkte der Fließkurve zu bestimmen und durch beide Punkte eine Gerade zu legen; ihr Schnittpunkt mit der Abszisse (nach Reiner und Rivlin korrigiert) ergibt dann die Fließgrenze. Dieses Verfahren ist aber eben nur dann zulässig, wenn man sicher ist, daß die Substanz vom Binghamschen Typ ist.

Unsere Untersuchungen galten zunächst geschmolzenen Schokolademassen, sogenannten Kuvertüren (Zusammensetzung: ca. 40% Fett, 40% Zucker, 20% Kakaokernbruchstücke, Größe der Partikel 5–100 $\mu$). Uns interessierte das allgemeine Fließverhalten, also die Fließkurve einschließlich der Fließgrenze. Insbesondere galt es zu klären, ob Kuvertüren Bingham-Körper sind oder nicht. Die Messungen wurden durchgeführt mit dem Rotationsviskosimeter „Rotovisko" (Hersteller Gebr. Haake, Berlin-Düsseldorf). Dieses Gerät gestattet, bei verschiedensten Schergefällen zu messen und die Fließgrenze zu bestimmen. Die Fließgrenze wird durch eine Art von Entspannungsversuch ermittelt: eine gespannte Feder dreht einen Zylinder der Couette-Einrichtung und entspannt sich dabei; wenn das Federdrehmoment gleichgeworden ist dem Drehmoment, das aus der Fließgrenze resultiert, so erfolgt keine weitere Drehung des Couette-Zylinders. Aus der auf diese Weise stationären Verdrillung der Feder können das Drehmoment und somit die Fließgrenze abgeleitet werden. Die Messungen erfolgten mit gedrehten Zylindern aus Messing, die mit einer polierten Nickelauflage versehen waren.

Diese experimentelle Bestimmung von Fließgrenzen ergab stets erstaunlich niedrige Werte, welche viel niedriger lagen als solche, die durch Extrapolation gewonnen werden konnten. Auch war die Reproduzierbarkeit schlecht. Es wurde also von uns zunächst der Schluß gezogen, daß Kuvertüren nicht entfernt Bingham-Körper sind, sondern bei kleinen Schergefällen eine sehr gekrümmte Fließkurve besitzen. Bei weiteren Untersuchungen an Zahnpasta wurden ebenfalls sehr niedrige Fließgrenzen gemessen. Das Ergebnis an Zahnpasta überraschte, da diese Substanz ersichtlich eine nicht zu niedrige Fließgrenze hat. Weiterhin fiel bei den Entspannungsversuchen auf, daß sich der Entspannungsvorgang über eine sehr lange Zeit (bis zu 30 min) hinzog. Eine eingehende visuelle Beobachtung des Fließvorganges bei Zahnpasta brachte das Resultat, daß offenbar Gleitung am Innen- und Außenzylinder auftrat. Das heißt also, die flüssige Phase bei Zahnpasta bildete auf den Zylinderflächen eine Art Schmierschicht, so daß wirkliche Scherung nur in dieser dünnen Schicht stattfand. Die Bedingung für exakte rheologische Untersuchungen, nämlich Haften der Substanz, war also nicht erfüllt. Es war einleuchtend, daß diese Gleitschicht sich insbesondere bei der Messung der Fließgrenze auswirken mußte, da während der letzten Phasen des Entspannungsversuches immer nur die äußerste, am Innenzylinder anliegende Schicht fließt, während die Schubspannung an allen anderen Punkten des Meßspalts bereits niedriger ist als die Fließgrenze, so daß dort die Substanz starr ist. Wir führten daraufhin die Messungen zunächst mit einem Innenzylinder durch, der mit feinkörnigem Aluminiumoxyd (mit Lack als Bindemittel) besprüht war. Damit wurden größere Fließgrenzen gemessen. Ein mit Nuten versehener Innenzylinder ergab noch größere experimentelle Fließgrenzen. Bei Zahnpasta wurde aber nach wie vor Gleiten am äußeren Zylinder festgestellt, so daß wir auch den äußeren Zylinder mit einer rauhen Oberfläche versahen, zunächst durch Belegen mit Aluminiumoxyd und später mit Quarzsand. Diese Couette-Meßeinrichtung, deren beide Zylinder also durch Belegen mit Quarzsand weitgehend aufgerauhte Oberflächen haben, ergibt offenbar optimale Werte. Die Einstellung beim Entspannungsversuch erfolgt in Zeiten von der Größenordnung einer Minute; es können wirkliche Bingham-Fließgrenzen gemessen werden (Schokoladenmassen mit geringem Fettgehalt). Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut. Die Meßwerte, die an Newtonschen und nicht-Newtonschen (aber homogenen bzw. molekular-dispersen) Substanzen erhalten werden, weichen nicht ab von den Werten, die mit glatten Zylindern gefunden werden; eine visuelle Beobachtung des Verhaltens von z. B. Zahnpasta im Meßspalt zeigt keinerlei Gleitvorgang. Übrigens sind Kuvertüren mit normalüblichem Fettgehalt nach unseren Untersuchungen jedoch in der Tat keine Bingham-Körper; denn die wahre Fließgrenze liegt niedriger als die durch Extrapolation gewonnene.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen haben wir den Eindruck, daß zur Messung grobdisperser Systeme eine Couette-Meßeinrichtung mit aufgerauhten Innen- und Außenzylindern besser geeignet ist als eine solche mit glatten Zylindern. Die Versuche gehen weiter.

*Schrifttum*

1) Grodde, K. H., Kolloid-Z. **139**, 95 (1954).
2) Meskat, W., Ullmanns Enc. techn. Chemie, 3. Aufl. **1**, 71 (München 1951).

*Aus dem textilchemischen Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld*

# Weitere Mitteilung zur Hydratbildung von Polyglykoläther-Mischungen anomaler Zähigkeit

*Von M. Rösch*

*Mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen*

(Eingegangen am 8. Mai 1957)

In der ersten diesbezüglichen Mitteilung (1) ergab sich nach Untersuchungen von Boedeker (2) und einigen eigenen Tastversuchen, daß im Maximum anomaler Zähigkeit von wässerigen Polyglykoläthermischungen vermutlich mit dem annähernd konstanten Verhältnis von 2 Molekülen Solvens pro Sauerstoffatom des Solvates gerechnet werden kann.

Gewisse Befunde gelegentlich andersartiger Untersuchungen ließen nun den Schluß zu, daß in den polymerhomologen Reihen monosubstituierter Polyglykoläther ein Glied mit bestimmtem Polymerisationsgrad existieren kann, welches zwei solcher Maxima anomaler Viskosität aufweist. Aus hier nicht näher zu erörternden Gründen konnte es sich beispielsweise bei der polymer-

homologen Reihe des Dodecylalkohols sowie des Tetradecylalkohols um diejenigen Körper handeln, in welchen die Alkohole mit durchschnittlich je 7 Mol Äthylenoxyd verätherf sind. Daher wurde in der recht einfachen Weise, wie in der voraufgegangenen Mitteilung, ermittelt, bei welcher Konzentration diese Maxima etwa liegen und wieviel $H_2O$ pro O-Atom sich beim Zähigkeitsmaximum *a* und beim Maximum *b* errechnen lassen. Als Vergleich wurden einige nächst niedrige und höhere Homologe dieser Polyglykoläther geprüft. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Werte für die Dodecylalkoholpolyglykoläther, Tabelle 2 diejenigen für die Tetradecylpolyglykoläther.

Tabelle 1

| Dodecylalkohol | | Gew.-% ca. | $H_2O$-Molekül ca. | $H_2O$ O-Atom ca. |
|---|---|---|---|---|
| mit 3 Aethylenoxydgruppen | | 70 | 7,6 | 1,9 |
| mit 5 „ | | 67 | 11,1 | 1,8 |
| mit 7 „ | *a* | 70 | 11,6 | 1,5 |
| | *b* | 43 | 36,1 | 4,5 |
| mit 9 „ | | 47 | 36,3 | 3,6 |

Tabelle 2

| Tetradecylalkohol | | Gew.-% ca. | $H_2O$-Molekül ca. | $H_2O$ O-Atom ca. |
|---|---|---|---|---|
| mit 5 Aethylenoxydgruppen | | 67 | 11,9 | 2,0 |
| mit 7 „ | *a* | 68 | 13,7 | 1,7 |
| | *b* | 45 | 35,5 | 4,4 |
| mit 9 „ | | 55 | 27,7 | 2,8 |

Zunächst sind bei den niedriger polymeren Produkten etwa die gleichen Zahlen, wie für die Decylalkoholpolyglykoläther bereits mitgeteilt, zu finden. Bei den fraglichen Produkten ergaben sich tatsächlich zwei Maxima, wovon das zweite bei der zwei- bis dreifachen Molekülzahl des Lösungsmittels gegenüber dem ersten liegt. In beiden Fällen ist die Zahl $H_2O$ pro O-Atom gleich, nämlich 1,5 bzw. 1,7 beim ersten Maximum und 4,5 bzw. 4,4 beim zweiten Maximum. Das erste Maximum läßt anisotrope Mischungen erkennen, das zweite ergibt fast glasklare Gele.

Die benachbarten niedrigeren und höheren Homologen liefern jeweils nur ein Zähigkeitsmaximum, welches hinsichtlich des $H_2O$/O-Atom-Verhältnisses bei der bekannten Größenordnung von etwa 2 liegt.

Es bestand ein gewisses Interesse, die Mischung des ersten Zähigkeitsmaximums und die des zweiten einer vergleichenden übermikroskopischen Betrachtung zu unterziehen.

Ausgewählt wurden zu diesem Zweck die 70%ige und die 45%ige wässerige Mischung des Dodecylalkohols mit durchschnittlich 7 Mol Äthylenoxyd.

Die Mischungen wurden in recht einfacher Weise mit der Platinöse in möglichst feiner Schicht auf den mit SiO-Folie überzogenen Platinblenden abgestreift und alsdann im Übermikroskop untersucht.

Das Ergebnis der Untersuchung der 45%igen Mischung gibt Abb. 1 wieder. Diese wie auch die folgende Abb. 2 lassen eine gewisse Strahlenschädigung der Objekte vermuten. Der Unterschied in der Struktur beider Objekte wird hierdurch nicht beeinträchtigt. Als weniger charakteristisch mag man die sternförmige Zusammenlagerung der im Bild deutlich zu erkennenden feinsten Stäbchen ansehen als vielmehr diese selbst; die Zusammenlagerung könnte immerhin in der Zeitspanne vom Präparieren der Objekte bis zu ihrem Ein-

Abb. 1. Dodecylalkohol mit durchschnittlich 7 Äthylenoxydgruppen in 45%iger wässeriger Mischung
Vergr.: elektronenoptisch 7900:1, Abb. 27700:1

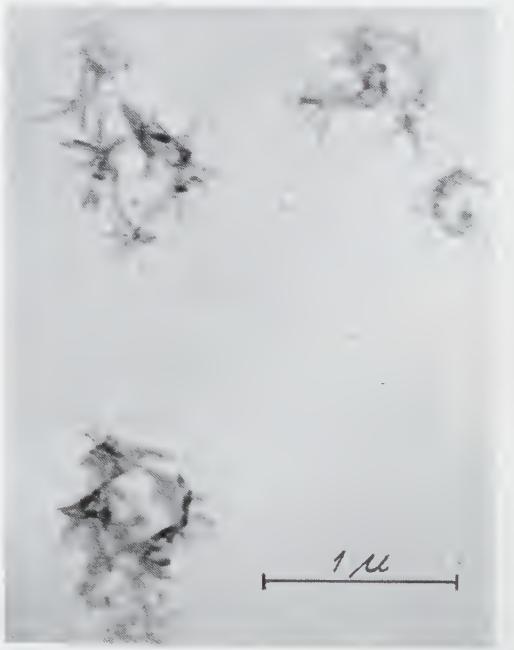



Abb. 2. Dodecylalkohol mit durchschnittlich 7 Äthylenoxydgruppen in 70%iger wässeriger Mischung
Vergr.: elektronenoptisch 7900:1, Abb. 27700:1

schleusen in das Mikroskop erfolgt sein. Wichtig erscheint daher offenbar hier die Feststellung, daß bei der 45%igen Mischung des in Frage stehenden Objektes feinste Stäbchen von beiläufig etwa 300 Å Durchmesser und 4000—5000 Å Länge vorliegen.

Die Rückstände der 70%igen Mischung des vorliegenden Präparates zeigt dagegen die Abb. 2. Ganz im Gegensatz zur 45%igen Mischung sind hier charakteristische Substanzansammlungen größtenteils kristalliner, aber auch nicht-kristalliner Natur, welche zumeist kleinere Höfe in sich einschließen. Daß diese Ansammlungen auch überwiegend nicht-kristalliner Natur sein können, zeigten andere übermikroskopische Bilder, die hier der gerafften Darstellung halber nicht gebracht werden können.

Auch unter Berücksichtigung der Bildung von Artefakten kann also festgehalten werden, daß sich im Bereich der beiden Maxima anomaler Zähigkeit, die monosubstituierte Polyglykoläther mit gewisser Polymerisationsstufe in wässerigen Mischungen auszubilden vermögen, auch im übermikroskopischen Bild deutlich unterschiedliche Strukturen erkennen lassen.

*Schrifttum*

1) Kolloid-Z. 147, 78 79 (1956).
2) Boedeker, Kolloid-Z. 94, 161 163 (1941).

# Buchbesprechungen

**Physical Organic Chemistry** (Organische Physikochemie). Von J. Hine-Georgia Institute of Technology. 497 Seiten mit 26 Abbildungen und 47 Tabellen (New York-Toronto-London 1957, McGraw-Hill Book Co., Inc.). Preis: geb. $ 9, –.

Das Buch „Physical Organic Chemistry" von Jack Hine, hervorgegangen aus einer Vorlesung des Verfassers, beschäftigt sich fast ausschließlich mit Reaktionsmechanismen. Die bei der großen Fülle des behandelten Materials notwendige Stoffauswahl ist vor allem zugunsten kinetisch eingehender studierter Reaktionsabläufe getroffen worden. Einführende Kapitel beschäftigen sich in sehr knapp gehaltener Form mit Grundfragen der chemischen Bindung sowie mit der Theorie der Säuren und Basen. Den Hauptraum nimmt die Schilderung polarer Reaktionsabläufe ein. Eingehend behandelt wird die Theorie der Substitutions-, Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen. Sie wird in Anschluß an die grundlegenden Arbeiten von Hughes und Ingold entwickelt. In der zusammenfassenden, bei der großen Zahl der vorhandenen Befunde nicht allzusehr ins Detail gehenden Darstellung dieses Gebietes dürfte der Hauptwert des Buches liegen. In weiteren Kapiteln werden zahlreiche andere Typen polarer Reaktionsabläufe mit unterschiedlicher Gründlichkeit abgehandelt. – Weniger eingehend sind die Radikal-Reaktionen besprochen. Ein Abschnitt über die sogenannten „Four-Center-Type Reactions" schließt das Buch.

Im Ganzen beurteilt gibt das Werk einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand der behandelten Probleme sowie über die Methoden ihrer Erforschung. Durch die starke Betonung des kinetischen Aspektes unterscheidet es sich von den zum Teil das gleiche Stoffgebiet behandelnden deutschsprachigen Lehrbüchern der theoretischen Chemie. – Hervorzuheben sind schließlich auch die sehr zahlreichen, allerdings vorwiegend die angelsächsische Literatur berücksichtigenden Literaturhinweise.

L. Horner (Mainz)

**XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie.** Hauptvorträge und Sektionshauptvorträge, gehalten in Zürich vom 21.–27. 7. 1955 (Experientia, Supplementum II), 287 Seiten mit 39 Abbildungen und 18 Tabellen (Basel und Stuttgart 1955, Birkhäuser Verlag). Preis: geb. sfr 32.—.

Der Bericht über die internationale Chemikertagung im Juli 1955 in Zürich, der leider erst im März 1956 erschienen ist, enthält die Referate über die Hauptvorträge von V. Du Vigneaud (Oxytocin), C. Dufraisse (Photooxydation), N. A. Nesmeyanov (Tautomerie), C. K. Ingold (Sterische Hinderung), K. Alder (Diensynthesen), sowie die Referate über die Sektions-Hauptvorträge von D. H. R. Barton (Konformationsanalyse), S. Winstein (Karboniumionen), H. Erdtman (Hartholzbestandteile), C. Fromageot (Lysozyme), P. Pratesi (Arzneimittelsynthesen nach Vorbildern der Natur), R. B. Woodward (Strychninsynthese), L. G. S. Brooker (Sensibilisatorfarbstoffe), T. R. Seshadri (Biosynthesewege), K. Ziegler (Aluminium-organische Verbindungen).

Diese ausgezeichnete wertvolle Sammlung der Vorträge in englischer, französischer oder deutscher Sprache ist nicht nur für die Besucher der Tagung selbst von Interesse, sondern in ihrem Überblick über wichtige neue Gebiete der organischen Chemie von größter allgemeiner Bedeutung.

Das Buch des Schweizer Verlages Birkhäuser ist in der dort gewohnten vorzüglichen Ausstattung herausgegeben und sollte in keiner chemischen Fachbibliothek fehlen.

K. Dimroth (Marburg)

**Halbleiterprobleme,** Band I. Herausgegeben von W. Schottky-Erlangen. VIII, 387 Seiten mit 111 Abbildungen (Braunschweig 1954, Fr. Vieweg & Sohn). Preis: geb. DM 28,80.

Es scheint so, als ob Wissenschaftsgebiete, die sich in starker Entwicklung befinden, in besonders günstiger Weise durch intensive Diskussionen auf Grund von vorher zugänglichen Referaten in nicht allzu großem Kreise gefördert werden können.

Als im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften 1952 die Fachausschüsse gegründet wurden, griff W. Schottky als Obmann des Halbleiter-Ausschusses die hierdurch gegebene Möglichkeit auf, die Arbeit seines Fachausschusses in Gestalt derartiger Diskussionsveranstaltungen durchzuführen. Der vorliegende Band stellt die in Innsbruck 1953 in einer zweitägigen Diskussion gegebenen Referate dar. Diese Referate sind zum Teil durch Kommentare und Diskussionsbemerkungen ergänzt. Sie sind von den Verfassern hinsichtlich der inzwischen weiter erschienenen Arbeiten bis zum Frühjahr 1954 vervollständigt. Insgesamt handelt es sich um 15 verschiedene Themen, berichtet von jeweils ersten Fachleuten auf dem betreffenden Teilgebiet, Themen theoretischer wie experimenteller, rein wissenschaftlicher wie

technischer Art (z. B. Wechselwirkung von Elektronen und Schallquanten im Gitter, Se- u. CuO-Gleichrichter, Transistoren usw.). Jedes Thema ist für sich einzeln lesbar, es wird durch Hinweise auf Literatur auch dem Nichtfachmann die Einarbeitung ermöglicht.

Wenn die Innsbrucker Diskussion so erfolgreich verlaufen ist – inzwischen sind ja auch die weiteren Bände 2 und 3 über die folgenden Tagungen 1954 und 1955 erschienen – so spielt hierbei die persönliche Aktivität und das Können Schottkys eine maßgebende Rolle. Insbesondere hat er es bei der Diskussionsführung in außergewöhnlicher Weise verstanden, die Gespräche anzuregen und Erörterungen über noch zu lösende und auftretende Probleme einzuleiten und dann ist der Text einzuarbeiten. So enthält die Zusammenstellung – und das bedingt den besonderen Wert derartiger ausführlicher Tagungsberichte – eine Vielzahl von Anregungen, die die Weiterentwicklung des Gebietes fördern.

Man sollte wünschen, daß diese Art von Tagungsbüchern – redigiert im Anschluß an analoge Veranstaltungen, gegenüber den heute meist wenig arbeitsintensiven Tagungsformen – auf anderen Gebieten ebenfalls zustandekommen[1]). Dem Leiter des Fachausschusses und Herausgeber gebührt jedoch besonderer Dank für die Übernahme der großen Mühe, die die Herausgabe einer solchen Tagung verursacht, dem Verlag für die gute Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

**Temperaturstrahlung.** Von W. Pepperhoff-Duisburg. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 65.) XI, 281 Seiten mit 166 Abbildungen und 26 Tabellen (Darmstadt 1956, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: geb. DM 39,50.

Die Temperaturstrahlung interessiert den Chemiker und Physiker einerseits und den Techniker andererseits von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Die umfangreiche spezielle Fachliteratur wird allem gerecht. Muß sich aber der Techniker über die physikalischen Grundlagen informieren, so wird er mit großem Gewinn zu dem Buch von Pepperhoff greifen; hier findet er eine übersichtliche Darstellung der Grunderscheinungen des Gebietes: Die Gesetzmäßigkeiten, die daraus abgeleitet werden, sind in graphischen Darstellungen und Formeln – ohne Ableitung – mitgeteilt und erläutert. Für den Naturwissenschaftler ist diese Einführung in die Grundlagen des Gebietes ebenso wertvoll wie die Darstellung von Meßverfahren und technischen Konsequenzen. Das umfangreiche Literaturverzeichnis hilft bei weitergehendem Interesse.

Nacheinander werden behandelt: Die Gesetze der Hohlraumstrahlung; die thermische Strahlung von Gasen; das optische Verhalten von Metallen, Verbindungen und dispersen Systemen bei Zimmertemperatur und ihre Emission bei höheren Temperaturen. Hier wird auch auf speziellere Fragen eingegangen, z. B. auf das Bändermodell der Metallelektronen und auf die Wirkung dünner Deckschichten. Das letzte Kapitel gilt den Meßmethoden für die Gesamtstrahlung, der optischen Temperaturbestimmung und den komplizierten Erscheinungen bei der Wärmeübertragung durch Strahlung. Zahlreiche graphische Darstellungen, Diagramme und Tabellen – darunter ausführliche Zahlenwerte der Planckschen Funktion – sind willkommene Hilfen bei der praktischen Arbeit.

E. Menzel (Darmstadt)

**Die Pflanzenzelle.** Von E. Küster. 3. Auflage herausgegeben von G. Küster-Winkelmann-Gießen unter Mitwirkung von K. Höfler-Wien. XXII, 986 Seiten mit 489 Abbildungen (Jena 1956, Gustav Fischer Verlag). Preis: geb. DM 54,—.

Was mit Fleiß und Scharfsinn viele Forscher in wenig mehr als drei Menschenaltern zu dem Lehrgebäude über die Pflanzenzelle und damit zu einem inhaltsreichen biologischen Forschungszweige errichtet haben, wollen die hier in neuer Auflage herausgekommenen Vorlesungen zeigen. Sie vermitteln dabei nicht allein eine Fülle von Erkenntnissen, sondern zeigen auch einen überraschenden Reichtum an Fragestellungen auf, mit welchen an das Untersuchungsobjekt heranzugehen ist oder deren Bearbeitung noch der Anstrengung künftiger Forschergenerationen wartet. Aus der letzten noch von dem am 6. Juli 1953 von uns gegangenen Verfasser bearbeiteten Auflage (s. Kolloid-Z. **131**, 49, 1953) sind Ordnung und Gliederung des Stoffes beibehalten worden, indem wiederum nach einer kurzen Einführung in sieben Vorlesungen unterschiedlichen Umfanges Protoplasma, Kern, Plastiden, tote Inhaltskörper, Vakuole, Zellwand und -entwicklung behandelt werden und ein Sachverzeichnis und ein Register der Autoren mit Hinweisen allerdings nur auf die Literaturverzeichnisse am Ende jeder Vorlesung den Schluß bilden. Die Neubearbeitung des Werkes übertrifft jedoch die letzte Auflage um 7½ Druckbogen und mehr als 50 Abbildungen. Ohne daß die Lesbarkeit durch zu viele Details leiden würde, werden in harmonischer Verschmelzung zahlreiche morphologisch-anatomische, entwicklungsgeschichtliche und pflanzenpathologische Ergebnisse neu eingefügt, und wie bisher finden auch diesmal alle die Kolloidik angehenden Fragen und auf Erscheinungen an und zwischen Kolloiden zurückführbaren Vorgänge an der Pflanzenzelle unter korrekter Anwendung der einschlägigen Begriffe verdiente Berücksichtigung. So ist das Buch, das zytologischer und pflanzenpathologischer Forschung dienen soll, weiterhin und nicht nur aus Pietät gegen seinen verdienstvollen Schöpfer „ein Küstersches geblieben", und die Benutzer dürfen den Bearbeitern und der Herausgeberin für die mühevolle und verdienstliche Arbeit Dank wissen, daß das Standardwerk wieder zur Verfügung steht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

**Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. Teil I.** Allgemeine und anorganische Chemie. Von K. W. Rosenmund und H. Vogt-Kiel. 3. Auflage. VII 212 Seiten mit 12 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1956, Verlag Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 14,50.

Dem recht gut eingeführten organischen Teil, der vor etwa 3 Jahren erschien, folgte jetzt der Teil I, der die allgemeine und anorganische Chemie behandelt. Seine jetzige Fassung hat eine grundlegende Neugestaltung erfahren.

Das Buch bringt zunächst auf 45 Seiten einen knapp gefaßten Überblick über die allgemeine Chemie, der dem Verständnis des folgenden anorganischen Teiles dient. In diesem Abschnitt werden z. B. die Formarten der Stoffe, die Eigenschaften von Lösungen, das Massenwirkungsgesetz, Kol-

[1]) Ähnliches stellen ja die Farnolug-Meetings dar, ebenso wie die Marburger D.sk-Tagungen, jedoch ist der Buch-Charakter weniger ausgeprägt als bei diesem hier vorliegenden Tagungsbericht.

loide, Adsorption, Katalyse und elektrochemische Vorgänge besprochen. Es enthält außerdem Hinweise auf die Radioaktivität, die Isotopen und die Elementumwandlungen. Für eine erste Orientierung und Einführung ist das gebotene Material als ausreichend anzusehen. Dem Titel nach liegt das Ziel des Buches in der Darstellung der Grundzüge der anorganischen pharmazeutischen Chemie und dieses wurde erreicht.

Der spezielle Teil behandelt, der klassischen Einteilung folgend, zunächst die Nichtmetalle (75 Seiten), dann die Metalle (70 Seiten) jeweils nach den Gruppen des periodischen Systems geordnet. Fast jedem Abschnitt schließt sich eine kurze Beschreibung der Physiologie und Pharmakologie des betr. Elementes an, auch Angaben über die Analytik, allgemeine Bemerkungen, Definitionen sind eingeflochten. Man hat den Eindruck, daß versucht wurde, (mit Erfolg) neuere Erkenntnisse auf bemessenem Raum in möglichst knapper Fassung zu bringen, um das Buch klein zu halten. Der Text bleibt trotzdem klar, verständlich und sachlich richtig.

Die Ausstattung des Buches ist als gut zu bezeichnen. Seine Anschaffung kann dann empfohlen werden, wenn eine kurze Einführung in die anorganische pharmazeutische und medizinische Chemie ausreicht. Einer Neuauflage wäre ein Hinweis auf bewährte größere Werke der allgemeinen und anorganischen Chemie dienlich, um den Studenten ein erweitertes Studium zu erleichtern.

H. Janecke (Frankfurt a. M.)

## Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Fieser, L. F. und M.-Cambridge, Mass.: **Lehrbuch der organischen Chemie.** Übersetzt und bearbeitet von R. Hensel-Heidelberb. Mit einem Geleitwort von R. Kuhn-Heidelberg. 3. Auflage. XX, 1268 Seiten (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 56,—.

**Gasentladungs- und Plasmaphysik, Folge I** (Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion, Band 10) 136 Seiten mit 36 Abb. (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: kart. DM 18,—.

Hederich, H.-Berlin: **Der Lizenzvertrag.** Erläutert an Beispielen aus der Rechtspraxis. 15. Auflage von S. Gronow-Berlin. 105 Seiten (Berlin 1957, Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender). Preis: kart. DM 9.80.

**Hochfrequenzspektroskopie, Folge I.** (Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion, Band 11) 128 Seiten mit 50 Abb. (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: kart. 18,— DM.

Houwink, R.-Delft: **Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie.** Mit einem Kapitel über die Plastizität der Kristalle von W. G. Burgers-Delft. 2. Auflage. XVI, 378 Seiten mit 238 Abb. (Dresden und Leipzig 1957, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 35,—.

Imhof, A.-Muttenz/Basel: **Hochspannungs-Isolierstoffe** (Wissenschaftliche Bücherei / Bücher der Hochspannungstechnik) X, 320 Seiten mit 153 Abb. (Karlsruhe 1957, Verlag G. Braun). Preis: geb. DM 34,—.

**Kristalldioden- und Transistoren-Taschen-Tabelle.** 112 Seiten mit zahlr. Abb. (München 1957, Franzis-Verlag). Preis: kart. DM 4,90.

# Referate

## 1. Geschichtliches und Biographisches

**Sir Eric Rideal – Eine Würdigung.** (J. Coll. Sci. **11**, 296–298, 1956).

Biographie unter besonderer Würdigung des wissenschaftlichen Lebenswerkes von Sir Eric Rideal anläßlich seiner Emeritierung. Sir Eric Rideal übernahm 1924 in Cambridge den dort erstmals errichteten Lehrstuhl für Kolloidwissenschaft. Sein wesentliches Forschungsgebiet war die Untersuchung der Grenzflächenerscheinungen, besonders der heterogenen Katalyse. Während einer Reihe von Jahren vereinigte er in seiner Person die Präsidentschaft folgender Institutionen: Faraday Society, Chemical Society und Society of Chemical Industry. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

## 2. Grundwissenschaften

### *a) Physik*

Hughes, W. J., P. Johnson und R. H. Ottewill (Dept. of Coll. Sci., The University, Cambridge England). **Experimentelle Untersuchungen der Lichtstreuungsmethode und ihrer Justierung.** (J. Coll. Sci. **11**, 340–351, 1956).

Bei der Justierung einer Lichtstreuungsapparatur beobachtet man meistens eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen, die man mit wäßrigen und nichtwäßrigen Flüssigkeitsstandards erzielt. Die Ursache dieser Erscheinung wurde untersucht. Sie beruht auf der Konvergenz des einfallenden Lichtstrahles und Komplikationen der geometrischen Optik. Die Abweichung verschwindet sofort bei der Anwendung möglichst parallelen Lichtes. So wurde nun eine neue Lichtstreuungsapparatur entwickelt, die dieser Forderung Rechnung trägt, und mit verschiedenen Streustandards getestet: Als solche fungierten: Turnip-Yellow-Virus, Ludox, Polystyrol, Serumalbumin, Lysozym, Dextran. Die Übereinstimmung der Ergebnisse zufriedenstellend. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *b) Physikalische Chemie*

Bosworth, R. C. L. (The Colonial Sugar Refining Co., Ltd., Res. Dep., Pyrmont, Australia). **Die Kinetik der kollektiven Sedimentation.** (J. Coll. Sci. **11**, 496–500, 1956.)

Die Sedimentation einer inhomogenen Menge von Partikeln führt zu einer Trennung der Partikel nach Größe und Dichte. Es sind jedoch Fälle bekannt, in denen Suspensionen mit inhomogenem Charakter ohne eine solche Trennung sedimentieren und dabei doch eine scharfe Trennungslinie zwischen der sedimentierenden Suspension und der darüberstehenden Flüssigkeit zu beobachten ist. Man nennt das kollektive Sedimentation. Auf Grund empirischer Daten wird eine Gleichung entwickelt, in der die Geschwindigkeit kollektiver Sedimentationen als Funktion von ausschließlich direkt meßbaren Größen dargestellt ist.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wall, F. T. und J. Berkowitz (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Numerische Lösung für die Poisson-Boltzmann-Gleichung.** (J. Chem. Phys. **26**, 114–122, 1957.)

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung für ein durchdringbares kugelförmiges Polyelektrolytion in Gegenwart kleiner Ionen wurde durch numerische Integrationsmethoden unter Verwendung eines elektronischen Rechenautomaten exakt gelöst. In einem Falle wurde vorausgesetzt, daß das Polyelektrolytion sich innerhalb der Lösung eines einfachen Elektrolyten befindet, im anderen dagegen, daß es von einem entsprechenden Lösungsvolumen umgeben ist, das nur die Gegenionen des Polyelektrolyten enthält. Da der Absolutwert der elektrostatischen Potentialenergie eines kleinen Ions im Zentrum eines Polyelektrolytions ein Vielfaches von $kT$ ist, läßt sich die nichtlineare Differentialgleichung durch die Debye-Hückel-Näherung nicht in linearer Form ausdrücken. Der Anteil der innerhalb des Feldes des Polyelektrolytions fixierten Gegenionen wurde aus der Lösung der Differentialgleichung berechnet. Sein Wert zwischen 50 und 70% deckt sich mit experimentellen Beobachtungen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krieger, J. M. (Dept. of Chem. and Chem. Eng., Case Inst. of Technol., Cleveland, Ohio, USA). **Konfiguration einer Polyelektrolytkette in Lösung.** (J. Chem. Phys. **26**, 1–4, 1957.)

Ausgehend vom Gibbs-Boltzmann-Ausdruck für die Beziehung zwischen der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration und ihrer Energie wird ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration einer beliebigen Kette abgeleitet, innerhalb der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gruppen stattfinden. Nach einer von Debye vorgeschlagenen Näherungs-Integrationsmethode ergibt sich eine Verteilungsfunktion für den Vektor zwischen den Kettenenden. Das Ergebnis wird zur Auffindung der Verteilung und des mittleren Abstandsquadrates für die Kettenenden eines Polyelektrolytions verwandt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heller, W. und W. J. Pangonis (Chem. Dept., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Theoretische Untersuchungen über die Lichtstreuung kolloidaler Kugeln. I. Die spezifische Trübung.** (J. Chem. Phys. **26**, 498–506, 1957.)

Aus den Mieschen Gleichungen wurden die Streuungsflächen, Streuungskoeffizienten und spezifischen Trübungen für einige $\alpha$- und $m$-Werte berechnet. Diese Berechnungen erfassen nahezu alle dispersen Systeme von ultramikroskopischen oder mikroskopisch kleinen nichtabsorbierenden kugelförmigen Teilchen, die in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Der Einfluß von $\alpha$ und $m$ auf diese Funktionen wird diskutiert, einige Näherungsgleichungen angegeben und für den Grenzwert $\alpha \to \infty$ nachgeprüft. Die wichtigsten Grundzüge der Mieschen Theorie werden kurz diskutiert und mit denen einiger Näherungstheorien verglichen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

## *c) Anorganische Chemie*

Griffith, E. J. (Inorganic Chemicals Division, Monsanto Chemical Company, Dayton, Ohio, USA). **Struktur und Eigenschaften der kondensierten Phosphate. XIII. Refraktometrie.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 509–513, 1957.)

Die Brechungsindizes $n_D^{25}$ kondensierter Natriumphosphate wurden in Abhängigkeit von Konzentration und Kettenlänge in wäßriger Lösung bestimmt und eine Gleichung für den Beitrag der End- und Mittelgruppen zum Brechungsindex angegeben. Die Methode zur Bestimmung der durchschnittlichen Kettenlänge kondensierter Phosphate durch Endgruppentitration wurde erheblich verbessert. Die Molpolarisation der Polyphosphate unterscheiden sich von denen der Metaphosphate wegen der größeren Polarisierbarkeit der letzteren, dividiert man jedoch die Molpolarisationen außer durch die Zahl der Phosphoratome noch durch das Verhältnis $Na_2O/P_2O_5$, dann ergeben sich vergleichbare Werte. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Ivekovič, H. und I. Bačič (Zagreb). **Über einige Gesetzmäßigkeiten im System Aluminatlauge-Äthanol. II. Approximative Bestimmung von Aluminium in Aluminatlaugen.** (Croat. Chem. Acta **28**, 191–193, 1956.) (Original deutsch).

Es wurde eine Methode für eine schnelle approximative Bestimmung von Aluminium in reinen Aluminatlaugen beschrieben. Die Methode beruht auf der volumetrischen Bestimmung derjenigen Äthanolmenge, die notwendig ist, um in Aluminatlaugen die Bildung einer ersten Trübung von der Dauer etwa einer Minute zu verursachen. Die Dauer der Bestimmung beträgt etwa 20 Minuten, und der Fehler übersteigt nur selten $\pm$ 3%. Mit der gleichen Methode kann die Ausscheidung von Aluminiumoxyhydrat aus übersättigten Aluminatlaugen bis zum Gleichgewicht verfolgt werden.
E. Matijevič (Zagreb, z. Z. Cambridge)

Ivekovič, H. und I. Bačič (Zagreb). **Über einige Gesetzmäßigkeiten im System Aluminatlauge-Äthanol. I. Bildung einer neuen Phase.** (Croat. Chem. Acta **28**, 181–190, 1956.) (Original deutsch.)

Es wurde volumetrisch diejenige Menge Äthanol bestimmt, die eben notwendig ist, um in einer bestimmten Menge der Aluminatlauge die Bildung einer neuen Phase zu verursachen. Als Indikator für die erste Löslichkeitsüberschreitung diente die erste ganz schwache Trübung der Probe, die von der Dauer etwa einer Minute war. Die Konzentrationen der untersuchten Aluminatlaugen lagen zwischen 0,332 und 1,308 M $Al_2$ und zwischen 0,509 und 2,693 M $Na_2O$ pro Liter mit einem kaustischen Modul von 1,33 bis 2,33. Die bis zur Bildung der ersten Trübung angewendeten Mengen Äthanol lagen zwischen 2,44 und 20,42 Molen auf 1000 ml Aluminatlauge. Die Verteilung des Wassers auf je ein Mol einer jeden gelösten Komponente variiert nur in engen Grenzen. Es wurde angenommen, daß die konzentrierten Aluminatlaugen teilweise höhere Hydroxokomplexe enthalten, die bei Verdünnung $OH^-$-Gruppen abspalten und in Tetrahydroxometaaluminate übergehen. Nach weiterer Abspaltung von $OH^-$ gehen die letzten Komplexe teilweise in Polyaluminate über, welche der Ausscheidung von Aluminiumhydroxydhydrat aus metastabilen Aluminatlaugen vorausgehen.
E. Matijevič (Zagreb, z. Z. Cambridge)

## *d) Organische Chemie*

Dyer, E. und H. Scott (Department of Chemistry of the University of Delaware). **Die Herstellung von polymeren und zyklischen Urethanen und Harnstoffen aus Äthylenkarbonat und Aminen.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 672–675, 1957.)

Äthylenkarbonat reagiert mit primären Aminen wie Hexamethylendiamin unter Bildung von bis-2-Hydroxyäthyl-1,6-hexamethylendicarbamat (I). Dieses spaltet in Gegenwart von Katalysatoren bei Erhitzen im Vakuum Glycol ab und verwandelt sich in ein Polyurethan. Wird I in Gegenwart anderer hochsiedender Diole im Vakuum erhitzt, erfolgt weitgehende Umesterung und es entstehen Mischpolymerisate. Aus Aminoalkoholen wie 10-Aminodekanol-1 und Äthylenkarbonat lassen sich in analoger Weise gleichfalls Polyurethane herstellen. Durch Umsetzung von Äthylenkarbonat mit kurzkettigen Aminoalkoholen (2-Aminoäthanol, 1,3-Aminopropanol) entstehen zyklische Urethane.

Bei der Einwirkung von Äthylenkarbonat auf Diamine, die eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten, bilden Diamine mit kurzer Kette, z. B. N-Isopropyl-1,3-trimethylendiamin, unter Austritt von Glycol zyklische Harnstoffe. Entsprechende Diamine mit längerer Kette bilden dagegen polymere Harnstoffe.

A. Giller (Wiesbaden)

Ladži, D. und A. Novak (Chemisches Institut Boris Kidrič, Akademie Ljubljana, Jugoslawien). **Infrarotspektren von Graphitoxyd.** (Trans. Far. Soc. **51**, 1614–1619, 1955.)

Die Infrarotspektren von Graphitoxyd, scharf getrocknet und feucht, und von Derivaten (Kaliumgraphitat, methyliertes und acetyliertes Graphitoxyd), wurden aufgenommen und analysiert, um Anhaltspunkte für die Art der vorliegenden Bindungen zu erhalten. Es ist möglich, eine Anzahl von Banden den verschiedenen Schwingungen von ≡C—O—H-Gruppen zuzuordnen. Die Valenzschwingungen der graphitischen —O—H-Gruppen sind von denen des Wassers deutlich verschieden, die H-Bindung ist im Graphitoxyd schwächer. Versuche zum H—D-Austausch an den graphitischen —O—H-Gruppen schlugen fehl.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

### *f) Biologie und Medizin*

Williams, R. C. und K. M. Smith (Agricult. Res. Council Virus Res. Unit., Univ. of Cambridge, England). **Ein kristallisierbarer Insektenvirus.** (Nature **179**, 119–120, 1957.)

Es gelang, den Virus aus dem Cytoplasma der Tipula paludosa in kristallisierter Form zu isolieren; seine elektronenmikroskopische Untersuchung wird beschrieben. Bei diesem Virus konnte eine Reihe charakteristischer Eigenschaften festgestellt werden, die seine weitere physikalische und chemische Untersuchung zweckmäßig erscheinen lassen:

1. Er läßt sich verhältnismäßig leicht in ziemlichen Mengen (5–10 mg pro Larve!) isolieren und durch einfache Zentrifugierung reinigen.

2. Wahrscheinlich enthält er Desoxyribonukleinsäure.

3. Hier handelt es sich um den größten bis jetzt bekannten Virus, bei dem Größe und Gestalt bei sämtlichen Teilchen offenbar gleich sind.

4. Die Gestalt der einzelnen Viruspartikeln ist polyedrisch, was auf eine ziemlich regelmäßige innere Struktur schließen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

George, P. und D. H. Irvine (Dept. of Coll. Sci., The University, Cambridge, England). **Eine kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen Eisenmyoglobin und Wasserstoffperoxyd.** (J. Coll. Sci. **11**, 327–339, 1956.)

Unter Heranziehung von kinetischen Daten werden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen für die Bildung von Ferrylmyoglobin $Fe_{Mb}$-O aus Ferrimyoglobin $Fe^{+}{}_{Mb}(H_2O)$ und Wasserstoffsuperoxyd diskutiert. Der erste setzt die Bildung eines SH-Radikals voraus, ähnlich, wie sie gewöhnlich für die Reaktion von $Fe^{2+}$-Ionen angenommen wird, jedoch mit dem Unterschied, daß bei der Ferrimyoglobinreaktion sämtliche Oxydationsstufen um 1 höher liegen. Der 2. Mechanismus schließt die anfängliche Bildung eines 5 + -Oxydationszustandes beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritte voraus, der jedoch äußerst schnell in Ferrylmyoglobin durch die im Systeme vorliegenden Gruppen (das sind im Protein bestimmte Teilchen des Moleküls) übergeht. Bei letzterem Reaktionswege würde Ferrihämoglobin dem gleichen Oxydations-Reduktionsschema folgen, wie es die Hämoproteinenzyme, Peroxydase und Katalase zeigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

## 3. Grenzflächenerscheinungen

### *a) Grenzflächenstrukturen*

Helfferich, F. und H. D. Ocker (Max-Planck-Inst. f. physik. Chem., Göttingen). **Ionenaustauschmembranen in bi-ionischen Systemen.** (Z. phys. Chem. N. F., **10**, 213–235, 1957.)

Die für die Konzentrationsprofile in der Membran, die Interdiffusionseinflüsse und die biionischen Potentiale aus den Nernst-Planckschen Gleichungen hergeleiteten Beziehungen wurden an einer Kationenaustauschermembran mit einigen Ionenpaaren experimentell bestätigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bowden, F. P. (Res. Lab. for the Phys. and Chem. of Surfaces, Depart. of Phys. Chem., Cambridge, England). **Methoden zur Untersuchung der Oberflächenstruktur fester Körper.** (J. Coll. Sci. **11**, 555–564, 1956.)

Es wird ein Überblick gegeben über eine Reihe von Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Oberflächenkonturen fester Körper. Sie erstrecken sich von Tastnadeluntersuchungen über mikroskopische Betrachtung von Dünnschnitten und Lichtstrahlinterferenzen und die verschiedenen Methoden der Elektronenmikroskopie bis zur direkten Beobachtung der Moleküle im Kristallgitter. Alle Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, daß selbst bei sorgfältigster Darstellung der Oberflächen Unregelmäßigkeiten auftreten, die groß sind verglichen mit molekularen Dimensionen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

### *b) Grenzflächenspannung und Adsorption*

Nasini, A. und G. Ostacoli (Instituto Chimico, Dell'Universita Di Torino, Torino, Italien). **Polare ionenselektive Membranen und Korrosionsschutz.** (J. Coll. Sci. **11**, 637–646, 1956.)

Bei mit durch Ionenaustauschern aktivierten Filmen aus Polystyrol und Chlorkautschuk überzogenen Elektroden aus Silber und Eisen, die in die Lösungen von verschiedenen Elektrolyten eintauchten, wurde das Potential in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Waren die Silberelektroden mit kationenselektiven Filmen gegen $AgNO_3$-Lösungen geschützt, so wurde der Gleichgewichtswert des

Potentiales in wenigen Minuten (15–20) erreicht, wogegen bei anionenselektiven Filmen bis zu 160 Stunden notwendig waren.

Waren die Eisenelektroden speziell gegen Seewasser geschützt, so war mit kationenselektiven Filmen anfänglich eine starke Passierung zu beobachten, während mit anionenselektiven Filmen die Passierung erst gegen Ende der Versuche, die sich über 22 Monate erstreckten, vorherrschte.

Die Ergebnisse werden unter dem Gesichtspunkte diskutiert, daß sich der Schutzfilm stets als Membran verhalte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eley, D. D. und D. G. Hedge (University of Nottingham, England). **Proteinwechselwirkungen mit Lecithin und Cephalinfilmen.** (J. Coll. Sci. **11**, 445–450, 1956.)

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Lipiden wurde aus den Adsorptionsisothermen von Filmen die Struktur der Komplexe ermittelt. Die Messungen wurden mit synthetischen Lipiden durchgeführt – z. B. mit Distearin, Dipalmitoyl-Cephalin und Distearoyl-Lecithin, sowie mit folgenden Proteinen: Rinderserumalbumin und Schafinsulin. Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die erste Auflageschicht an adsorbiertem Protein durch die Peptidbindungen mit Distearin und Cephalin kombinierte, wahrscheinlich mittels Wasserstoffbrücken oder durch Ionen-Dipol-Assoziation. Jedoch schien die Wechselwirkung im Falle des Lecithins ionogen zu sein. In sämtlichen Fällen deuteten die Ergebnisse die Adsorption einer zweiten Schicht aus nativem Protein an. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen*

Lovreček, B. und T. Jukič-Markušič (Zagreb). **Polarographische Erforschung der Alkaloide. I.** (Croat. Chem. Acta **28**, 255–259, 1956.) (Kroatisch mit engl. Zusammenfassung.)

Die Lösungen von Chinidin wurden polarographisch untersucht und festgestellt, daß vor der katalytischen Ausscheidungswelle des Wasserstoffs eine Adsorptionswelle auftritt, woraus die Menge des reduzierten Produktes des Chinidins annähernd berechnet werden konnte.

E. Matijevič (Zagreb. z. Z. Cambridge)

Lovreček, B. (Zagreb). **Die Erforschung der Polarisation an der Platinelektrode.** (Croat. Chem. Acta **28**, 261–271, 1956). (Kroatisch mit englischer Zusammenfassung.)

Die Hicklingsche Methode zur Erforschung der Polarisation an der Pt-Elektrode wurde modifiziert, so daß es möglich war, gleichzeitig die Erscheinungen, die sich an der Elektrode bei der abwechselnden anodischen und kathodischen Polarisation abspielen, zu photographieren. Die so erhaltenen Aufnahmen weisen die allgemeine Analogie der Prozesse auf und ermöglichen die Deutung deren einzelner Phasen.

E. Matijevič (Zagreb, z. Z. Cambridge)

### *d) Heterogene Katalyse*

Haldemann, R. G., und P. H. Emmett (American Cyanamid Co., Stamford, Conn. und John Hopkins University, Baltimore, Md., USA). **Untersuchung des Wassergehalts eines Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Katalysators und der Oxyde, aus denen er sich zusammensetzt.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 2917–2922, 1956.)

Der Wassergehalt eines $SiO_2$-$Al_2O_3$-Katalysators (SA), von Silikagel (S) und von aktiviertem Aluminiumoxyd (A) wurde in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit Wasserdampf und für den Katalysator auch in Abhängigkeit vom Gehalt an austauschbarem K (SAK) und Ba (SAB) im Temperaturbereich von 100–500 °C gemessen.

Nach mehreren Stunden Trocknung bei 500 °C enthielten SA 0,79, SAK mit 0,58 mval $K^+$/g 0,64 und SAB mit 0,46 mval $Ba^{++}$/g 0,73% $H_2O$.

Nach einstündiger Behandlung mit einigen Torr Wasserdampf im Anschluß an eine Vakuumtrocknung bei 500 °C und nach einstündigem Evakuieren bei 110 °C hielten SA 0,2, S 0,6 und A 0,0% $H_2O$ zurück. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß nach Evakuieren bei 500 °C die Mehrzahl der aktiven Zentren in Form einer Lewis- und nicht eine Brönsted-(Protonen-)Säure vorliegt.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

## 4. Kolloide Systeme

### *a) Dispersionen*

Gupta, S. L. (Dep. of Physic. Chemistry, University College of Science and Technol., Calcutta, Indien). **Eine Analyse der Neutralisationskurven der kolloiden Säuren. Teil II.** (J. Ind. Chem. Soc. **34**, 63–67, 1957.)

Das vom Verfasser in einer kürzlich erschienenen Arbeit vorgeschlagene Modell zur Deutung der Neutralisationskurven kolloider Ionenaustauscher, das mit den experimentellen Ergebnissen der Titration von Kieselsäurelösungen sehr gut übereinstimmte, wird hier auf durch Elektrodialyse gewonnene Lösungen saurer Tone angewandt. Der Verlauf der experimentellen Kurven wird durch zwei Effekte bestimmt, der Neutralisation einer polybasischen Säure und der Ionenadsorption. Wegen des im Verlauf der Titration zunehmenden Einflusses der adsorbierten Ionen muß die Neutralisationskurve für jeden einzelnen Punkt analysiert werden unter Annahme einer jeweils neuen Dissziationskonstante. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Dobry-Duclaux, A. (Institute de Biologie-physico-chimique, Paris 5, Frankreich). **Über die Bestimmung der Aktivität in kolloidalen Lösungen.** (J. Polymer Sci. **23**, 499–511, 1957.)

Bei der experimentellen Untersuchung einer Reihe von kolloidalen Lösungen von globulären und faserförmigen Polyelektrolyten wurde festgestellt, daß Wanderungsgeschwindigkeit und Aktivitätskoeffizient der Gegenionen mit der Verdünnung zunehmen, um schließlich die Werte der Ionen in gewöhnlichen Elektrolytlösungen zu erreichen. Das eigentliche Kolloid wurde nunmehr als ein freibewegliches Teilchen betrachtet, das von ebenso freien Gegenionen umgeben ist. Es wurde angenommen, daß der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkungen auf Beweglichkeit und Aktivität jeweils gleich sei. Diese Hypothese liefert Resultate, die mit dem Experiment übereinstimmen. Sie gestattet die Berechnung der Leitfähigkeit einer kolloidalen Substanz, sowie die Voraussage von Richtung und Größe der Geschwindigkeit der Wanderung der Gegenionen aus den Aktivitätsangaben. Die experimentellen Ergebnisse für die Wanderungsgeschwindigkeit wurden mit nach der Overbeekschen Theorie berechneten

Werten verglichen. Bei sehr niedriger Konzentration ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten gut. Bei höheren Konzentrationen sind die theoretischen Geschwindigkeiten zu klein. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Anghileri, L. J. (Departamento de Medicina y Biologia – Comisón Nacional de la Energ/a Atômica, Buenos Aires, Argentinien). **Methode zur schnellen Gewinnung kolloidaler Suspensionen von mit $^{32}$P-markiertem Chromphosphat.** (Z. Naturforschg. **123**, 68–69, 1957.)

Die hier beschriebene Schnellmethode zur Herstellung von kolloidalem Chromphosphat erfordert nur 30 bis 60 Minuten Zeitaufwand und liefert bei relativ guter Ausbeute Kolloidteilchen ziemlich einheitlicher Größe (0,2–0,6 $\mu$). Als Schutzkolloide kann man lösliche Proteine, Arabit und Makromoleküle benützen, die reversibel ausflockbar sind.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *c) Aerosole und Schäume*

Cauer, H. (Bochum, Marienplatz 2). **Die $p_H$-Werte von Aerosolen und Niederschlägen und ihre lufthygienische und bioklimatische Indikatorbedeutung.** (Z. Aerosolforschg. **6**, 459–509, 1956.)

Der Autor faßt die Ergebnisse zehnjähriger Messungen des $p_H$-Wertes von atmosphärischem Wolkenwasser, Reif und Niederschlagswasser unter Einbeziehung aller erreichbaren Werte anderer Autoren zusammen. In der Einleitung wird auf die Technik von $p_H$-Messungen eingegangen. Entgegen anfänglicher Erwartungen ist es nicht möglich, den $p_H$-Wert als absoluten Indikator für die jeweilige „Luftgüte" zu verwenden.
H. W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Orr, C., F. K. Hurd, W. P. Hendrix und W. J. Corbett (Eng. Exp. Stat., Georgia Inst. of Technol., Atlanta/Georgia). **Untersuchung über das Wachstum kleiner Aerosolteilchen in Abhängigkeit von der relativen Feuchte.** (Final Report., Project A-162, December 1956.) (88 Seiten).

Das Wachstum und die Schrumpfung kleiner Teilchen vom Radius 0,01 bis 0,1 Mikron bei unterschiedlicher relativer Feuchte und einer Temperatur von 20 °C wird an NaCl-, $(NH_4)_2SO_4$-, $CaCl_2$-, AgJ- und $PbJ_2$-Aerosolen untersucht. Es handelt sich dabei um Teilchen, die als natürliche und künstliche Aerosole in der Atmosphäre vorkommen und große Löslichkeitsunterschiede aufweisen. Es wurde gefunden, daß hygroskopische Verbindungen schon bei relativ niedriger Feuchte sich mit einer mehrere Moleküle dicken Wasserhaut umgeben, bei zunehmender Feuchte in Lösung gehen und die zunächst gesättigte Lösung sich mehr und mehr verdünnt. Beim Lösungsvorgang nimmt die Größe sprungartig zu. Die Rekristallisation tritt erst bei erheblich niedrigerer Feuchte ein als der Lösungsvorgang. Die Feuchte, bei der ein Kern in Lösung geht, ist abhängig von der Größe des Kernes. Nicht hygroskopische Substanzen gehen, wie erwartet, nicht in Lösung. Sie lagern erst bei verhältnismäßig hohen Feuchten eine Wasserhaut an.
H. W. Georgi (Frankfurt a. M.)

### *d) Assoziationskolloide*

Heckmann, H. (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen). **Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen I.** (Z. phys. Chem. N. F. **9**, 318–337, 1956.)

Eine Couette-Apparatur wird beschrieben, in der das elektrische Feld parallel zu den Zylinderachsen liegt.

Die Leitfähigkeit von Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid-Lösungen sinkt mit wachsendem Geschwindigkeitsgradienten bis zum asymptotischen Erreichen eines Grenzwertes. Der Einfluß von Verdünnung und Temperaturerhöhung wurde untersucht. Das plötzliche Verschwinden der Anisotropie beim Erwärmen und Verdünnen der Lösungen scheint auf die Existenz einer Grenze hinzuweisen, die das Gebiet der nichtkugeligen und somit orientierbaren von dem der kugeligen Mizellen trennt.

Der etwas oberhalb der Kristallisationstemperatur beim Abkühlen der Lösungen einsetzende steile Anstieg der Relaxationszeiten der Anisotropie läßt sich am einfachsten durch eine Rotationshemmung der Mizellen deuten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *e) Gele*

Thiele, H. und L. Langmaack (Lehrfach für Kolloidchemie, Universität Kiel, Deutschland). **Strukturbildung durch ionendiffusione Symplexionotropie.** (Z. Naturforschg. **126**, 14–23, 1957.)

Den Autoren gelang die Herstellung anisotroper Symplexgele durch Aufladen oder Umladen einer Komponente bereits durch Variation des $p_H$-Wertes von Symplexlösungen. Sie konnten weiter zeigen, daß durch diese neue Art einer Strukturbildung auch synthetische und native Amphi-Ionen wie auch Proteine als Gele mit geordneten Teilchen – also mit mizellarer Struktur – dargestellt werden können. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

de Bornier, M. und C. Bénézech (Laboratoire de Physique Biologique de la Faculté de Médecine de Montpellier). **Über die Entwässerung von Gelatinegelen. Einflüsse von Röntgenstrahlen.** (Bull. Soc. Chem. Biol. **39**, 363–375, 1957.)

Bei etwa 40 °C folgt die Entwässerungsgeschwindigkeit von Gelatinegelen einer Exponentialfunktion. Dabei verläuft die Wasserentziehung wahrscheinlich folgendermaßen: zunächst werden bei einer Geschwindigkeitskonstanten $K_1$ etwa 80% des Gelwassers entzogen, dann weitere 15% mit geringerer Geschwindigkeit (Konstante $K_2$). Die letzte Fraktion (höchstens 5%) läßt sich nur bei höherer Temperatur entfernen.

$K_1$ wird bei der Einwirkung intensiver Röntgenstrahlung nicht verändert, aber $K_2$ nimmt wahrscheinlich zu. Letzteres könnte bedeuten, daß die Beweglichkeit der 2. Fraktion des Gelwassers sich unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen steigert. Diese Ergebnisse werden mit solchen verglichen, die man bei der Wasserentziehung von Salzlösungen erhält, und sie werden im Lichte der Erkenntnisse über die Fixierung von Wasser durch Proteinmoleküle diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

## 5. Makromolekulare Substanzen

### *a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)*

Fraser, M. J. und J. H. Schulman (Dept. of Coll. Sci., Univ. of Cambridge, England). **Die Aktivität von Trypsin-Lipid-Komplexen an den Grenzflächen Öl/Wasser.** (J. Coll. Sci. **11**, 451–470, 1956.)

Die Trypsinadsorption an lipid-stabilisierten Öl/Wasser-Grenzflächen wurde in Abhängigkeit von der Natur der Grenzflächen untersucht. Sie hängt von Ladung und Art der polaren Gruppen von Lipid und Protein in der Grenzfläche ab. Der dort festgestellte Aktivitätsverlust des Enzyms wird auf eine allgemeine Entfaltung des Moleküls zurückgeführt. Vorausgesetzt, daß der Entfaltungsprozeß nicht zu weit ging, kann die Desorption des Oberflächenenzyms zu einer teilweisen Rückgewinnung seiner Aktivität führen.

Einige Probleme, die allgemein den Einfluß von Strukturänderungen des Proteins auf die enzymatische Aktivität bei den beschriebenen Versuchen berühren, werden diskutiert. Es wird geschlossen, daß eine Entscheidung darüber, ob oder nicht diese teilweise „denaturierten" Enzyme mit geringerer Aktivität wirken können, die sorgfältige Untersuchung der kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften des adsorbierten, teilweise entfalteten Enzyms erforderlich macht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Doty, P. und G. Zubay (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge 38, Mass., USA). **Gewinnung und Eigenschaften von vollständig dispergiertem Thymus-Nukleoprotein.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6207–6208, 1956.)

Gewinnung und Charakterisierung von Desoxyribonukleinsäuren (DNS) verschiedenen Ursprunges ist bereits jetzt halb-quantitativ mit ziemlicher Übereinstimmung reproduzierbar. Im Gegensatz zum Nukleoprotein gelang jedoch bisher nicht ihre Isolierung in dispergierter Form. Die Herstellung solcher Nukleoprotein-Partikel wird beschrieben. Die Ergebnisse von Lichtstreuungsmessungen deuten darauf hin, daß solche jeweils aus einem DNS-Molekül und einer Proteinkomponente bestehen, die beide ungefähr gleiches Gewicht besitzen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rysselberge, C. van und R. Jeener (Lab. de Physiol. des Animaux, Univ. de Bruxelles, Bruxelles, Belgien). **Synthese von Pflanzenviren und die abnormalen Proteinbestandteile infizierter Blätter.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 18–23, 1957.)

Von Tabakmosaikvirus infizierte Blätter enthalten abnormale Proteine, die nicht mit Ribonukleinsäure kombiniert sind und $^{14}C$ aus $^{14}CO_2$ in wesentlich höherem Maße einbauen als der Virus. Setzt man voraus, daß es sich bei diesen Proteinen um die Vorläufer des Proteinanteiles des Virus handelt und berechnet daraus die spezifische Radioaktivität des Virus, so stimmt der Rechenwert mit dem entsprechenden Meßwert gut überein. Die Aggregation in vitro der Abbauprodukte des Virus zur Bildung infektiöser Teilchen bei Gegenwart von Ribonukleinsäure, wie sie von Fraenkel-Conrat beobachtet wurde, ist nach Meinung der Autoren ein brauchbares Modell für die Endstufe der Virussynthese in vivo.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roe, D. A. (Dept. of Dermatology, Univ. of Pennsylvania School of Med., Philadelphia, Penn. USA). **Röntgendiagramme und $\alpha$-$\beta$-Transformation eines aus der menschlichen Haut isolierten Proteins.** (Nature **179**, 266–267, 1957.)

Durch Anwendung einer 75%igen LiBr-Lösung gelang die Extraktion eines Faserproteins aus der menschlichen Haut. Die Ergebnisse seiner röntgenographischen Analyse werden aufgeführt. Die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der orientierten Probe mit denen von regeneriertem $\alpha$-Keratin, die $\alpha$-$\beta$-Transformation beim Strecken unter geeigneten Bedingungen und Superkontraktionsversuche stützen die Annahme, daß es sich um ein keratinartiges Protein handelt. Wahrscheinlich liegt hier eine unvollständig verzweigte Vorstufe des Keratins vor und sie gehört zum „Epidermin" oder der „$\alpha$-Keratose".

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (Naval Med. Res. Inst., Bethesda 14, Md., USA). **Osmotischer Druck, Proteinlösungen und aktiver Transport. I.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4281–4284, 1956.)

Die Theorie der Lösungen von McMillan-Mayer eignet sich ausgezeichnet zur Diskussion von Systemen, in denen wenigstens eine Komponente, die sich auf beiden Seiten der Membran befindet, dort trotzdem verschiedene elektrochemische Potentiale besitzt. Beispiele hierfür bilden der aktive Transport durch biologische Membranen zwischen Protein- oder anderen makromolekularen Lösungen, worin das einzelne Eiweißmolekül nicht durch die Membran diffundieren kann. Die Theorie wird auf den Spezialfall einer einzigen solchen „Ungleichgewichtskomponenten" angewandt. Gleichzeitig wird das Problem als Näherungsverfahren mit Hilfe der klassischen Donnan-Methode diskutiert. Die McMillan-Mayer-Methode bietet den Vorteil, daß sie nicht auf kleine Konzentrationen der „Ungleichgewichtskomponente" beschränkt ist. Soweit Protein- (bzw. makromolekulare) Lösungen beteiligt sind, bieten die dargelegten theoretischen Überlegungen folgende Möglichkeiten: 1. sie bilden einen Weg zur Auskunft über Protein-Protein-Wechselwirkungen bei endlichen Proteinkonzentrationen, 2. eine mögliche neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung auf osmotischem Wege und 3. sie gestatten die Ermittlung von $\delta\pi/\delta\varrho$ und $\delta^2\pi/\delta\varrho^2$, wie auch von $\pi(\varrho)$ auf osmotischem Wege ($\pi$ = osmotischer Druck, $\varrho$ = Konzentration).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *b) Synthetische Makromoleküle*

Jones, M. H., H. W. Melville, D. W. Ovenall, F. W. Peaker und W. G. P. Robertson (Chem. Dept., The University, Birmingham, England). **Lichtstreuungsmessungen an einigen verzweigten Polystyrolen.** (J. Coll. Sci. **11**, 508–518, 1956.)

Lichtstreuungsmessungen an verzweigten Polymeren werden beschrieben. Die Substanzen wurden durch photochemische Bromierung von Polystyrol und anschließende Bestrahlung des bromierten Produktes in Gegenwart frischer Monomere gewonnen. Die aus den Lichtstreuungsdaten berechneten Molekulargewichte und Längendimensionen der Teilchen wurden verglichen mit den Strukturen, die aus den Bedingungen der Polymersynthese vorausgesagt wurden. Es ließ sich zeigen, daß das Auftreten von Verzweigungen durch Lichtstreuung nachgewiesen werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sela, M. und E. Katchalski (Dept. of Biophys., Weizmann Inst. of Sci., Rehorot, Israel). **Spektralphotometrische Titration von $\alpha$-Aminosäurekopolymeren mit Tyrosingehalt.** (J. Amer. Chem. Soc. **78** 3986–3989, 1956.)

Kopolymere aus L-Tyrosin mit DL-Alanin, L-Asparaginsäure oder L-Lysin wurden hergestellt und spektralphotometrisch titriert. Durch die negativ geladenen Asparaginsäurereste nahm die Dissoziation des Tyrosinhydroxyls in Kopolymeren mit Asparaginsäure ab; sie stieg jedoch bei den Lysin-Kopolymeren dank der positiv geladenen Lysinreste an. Das Spektrum der Lösungen blieb bei sämtlichen untersuchten Kopolymeren unverändert, wenn man diese stehen ließ oder ihnen Harnstoff zusetzte. Im gesamten untersuchten $p_H$-Bereich waren die spektralphotometrischen Titrationen reversibel. Aus den Meßdaten ergibt sich, daß die Tyrosinhydroxyle der synthetisierten Kopolymeren frei abdissoziieren können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

## 6. Experimentelle Methodik

### *a) Methoden und Geräte*

Gillespie, T. und Sir Eric Rideal (Dep. of Phys. Chem., King's Coll., Univ. of London, London W.C. 2). **Deformation und Stärke von ringförmigen Metall-Klebemittel-Metall-Verbindungen.** (J. Coll. Sci. **11**, 732–747, 1956.)

Die Deformation und Scherfestigkeit zweier identischer, mit Paraffinwachs und Nitrozellulose verbundener, dünnwandiger Metallzylinder wurden untersucht. Die Bruchfestigkeit war proportional zur Größe der Verbindungsfläche und immer kleiner als die Zugfestigkeit sorgfältig zubereiteter Proben des Klebstoffs. Die Bruchfestigkeit variierte sehr stark und nahm zu, wenn die Verbindungen dünner gemacht wurden. Diese Unterschiede entsprechen den Unterschieden in den viskoelastischen Eigenschaften der Verbindungszonen. Weitere Untersuchungen des mechanischen Verhaltens der Klebemittel erscheinen notwendig.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Chinai, S. N. (Plastics Res. Sect., Samuel Feltman Ammunition Laboratories, Piflatinny Arsenal, Dover, N.J.) **Abschätzung von Molekulargewichten und -dimensionen von Polymeren aus dem Viskositäts-Wechselwirkungsparameter.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 303–304, 1957.)

Erläuterung einer empirischen Gleichung zur groben Abschätzung der Molekulargewichte und Moleküldimensionen von linearen synthetischen Kettenpolymeren auf Grund von Viskositätsmessungen. Vorherige Eichung mit Hilfe von Absolutbestimmungen ist nicht erforderlich. Das Verfahren erscheint besonders wertvoll bei neuen synthetischen Polymeren, die für die Konstanten in der modifizierten Staudinger-Gleichung $[\eta] = KM^x$ nicht zugänglich sind. Es werden mehrere bekannte Näherungsbeziehungen kombiniert: von Schulz-Huggins; Alfrey und Mitarb.; Eirich und Riseman; Streeter und Boyer. Empirische Konstanten aus diesen Beziehungen wurden unter Benutzung zahlreicher neuer Daten eliminiert.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

### *b) Analyse*

Kraljić, I. und M. Mate (Zagreb). **Photometrische Bestimmung von Mikromengen der Cyanide.** (Croat. Chem. Acta **28**, 249–254, 1956.) (Original englisch.)

Die katalytische Photoreaktion des Kaliumferrocyanids mit dem Nitrosobenzen wird durch kleine Mengen von freien Cyanid-Ionen stark inhibiert. Der Effekt der Inhibition kann durch die Extinktionsmessung des gefärbten Reaktionsproduktes $Fe(CN)_5NOPh^{3-}$ verfolgt werden, so daß diese Eigenschaft der CN zu deren quantitativen Bestimmung angewendet werden konnte. Systematisch waren verschiedene Einflüsse, wie die Konzentration des Katalysators ($Hg^{++}$) und der Reaktionskomponenten, weiterhin der Effekt des $p_H$, der Temperatur und der Reaktionszeit geprüft. Die Methode ermöglicht die quantitative Bestimmung der CN-Ionen bis zu einer Menge von $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. E. Matijević (Zagreb, z. Z. Cambridge)

Kraljić, I. und M. Mate (Zagreb). **Eine neue, sehr empfindliche und selektive Tropfenreaktion für das Quecksilber.** (Croat. Chem. Acta **28**, 273–277, 1956.) (Original englisch.)

Die starke katalytische Wirkung der $Hg^{++}$ auf die Zerfallreaktion des Hexacyanoferrat-Ions in der Gegenwart vom Nitrosobenzol kann als eine sehr empfindliche Reaktion zum Nachweis von Quecksilber angewendet werden. Die Empfindlichkeit beträgt in reinen Lösungen 1:25000000. Der Einfluß verschiedener Kationen wurde untersucht und festgestellt, daß nur das Gold und das Silber die Reaktion stören. Wenn geeignete Maßnahmen angewendet werden, kann das Quecksilber auch in der Gegenwart von Kationen, die mit Hexacyanoferrat (II) Niederschläge bilden, nachgewiesen werden.

E. Matijević (Zagreb, z. Z. Cambridge)

## 7. Kunststoffe und Kautschuk

### *a) Polyplaste*

Zabolotskaja, E. V., I. G. Soboljeva, N. V. Makljecova und S. S. Medvedjev (L. J. Karpov-Inst., wissenschaftl. Forschungsinst. f. Physik. Chem. Moskau). **Untersuchung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation.** (Kolloidnyj Zurnal **18**, 420–428, 1956.)

Die Polymerisation von gesättigten wäßrigen Isoprenlösungen (Dosierung in Gasphase) wurde bei zwei Konzentrationen von N-Cetyl-pyridiniumbromid untersucht; Initiator: Wasserstoffperoxyd. Im untersuchten Bereich hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit linear von der anfänglichen Seifenkonzentration ab. Sie ändert sich nicht, wenn die Seifenmizellen zu Schichten auf den polymeren Teilchen adsorbiert werden. Im Verlauf der Polymerisation wächst die Größe der Latexteilchen, ihre Zahl nimmt dafür ab. Die Vergrößerung der Teilchen ist linear abhängig von der anfänglichen Seifenkonzentration. Die bei der Bestimmung der Teilchengröße erhaltenen Werte führen in Verbindung mit kinetischen Gesetzmäßigkeiten zu dem Ergebnis, daß die Polymerisationsreaktionen sich in Schichten von Latexteilchen abspielen. Es ist gleichgültig, ob diese Teilchen sich zu Micellen vereinigen oder ob sie mit an Monomeren gesättigtem Polymerisat zusammentreten. Die Befunde über Größen- und Zahländerung der Teilchen während der Polymerisation sprechen dafür, daß die Polymerisation nur von einzelnen initiierten Micellen ausgeht. Der größere Teil der Monomeres enthaltenden Teilchen wird von diesen sekundär zur Polymerisation angeregt. Die Vorstellung von der Polymerisation in Schichten gilt anscheinend für viele nicht wasserlösliche Monomere, die in Gegenwart wasserlöslicher Initiatoren polymerisiert werden.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

### *b) Elastomere*

Bartenjev, G. M., M. M. Rjeznikovskij und M. K. Khromov (Wissenschaftl. Forschungsinst. der Reifenindustrie, Moskau). **Untersuchung dynamischer Eigenschaften von Gummi nach dem Verfahren der freiwilligen Verkürzung.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 395–403, 1956.)

Die Anwendbarkeit der Dehnungsgleichung in der Form $\sigma = E'(\varepsilon - \vartheta)$ auf nicht gefüllten Gummi wird gezeigt. Auf gefüllten läßt sich die genannte Gleichung nicht anwenden, was mit deren Thixotropie zusammenhängt. Die Beziehungen zwischen dem Reibungsmodul $K$ und der Sintertemperatur $Tg$ wurden bei Gummisorten aus verschiedenen Kautschuken aufgeklärt. Der Quotient $K/E_1$ ist eine nur wenig vom Typ des Polymeren, der Temperatur, der Füllung, der Plastifizierung und der Vulkanisation abhängige Größe.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Derjagin, B. V., S. K. Zerebkov und A. M. Medvjedova (Inst. f. Physik. Chem. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Lab. f. Oberflächenerscheinungen u. wissensch. Forschungsinst. der Gummiind., Moskau). **Über die Rolle der Diffusion polymerer Ketten im Mechanismus der Adhäsion und Autohäsion (Selbstverklebung) von Kautschuken.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 404–412, 1946.)

Untersuchungen der Autohäsion dünner Kautschukfilme in Abhängigkeit von der Filmdicke zeigen, daß bei Filmdicken unter $3 \cdot 10^{-5}$ cm die Klebkräfte klein und zeitlich unveränderlich sind. Das zeigt, daß in diesem Fall die innere Berührungsfläche klein ist und mit der Zeit nicht anwächst, d. h. daß Diffusionsvorgänge bei der Autohäsion dünner Kautschukfilme keine Rolle spielen. Die Messungen der Adhäsion zwischen verschiedenen Kautschukpaaren haben gezeigt, daß man für Butylkautschuk annehmen kann, die Diffusion spiele keine bedeutende Rolle, die Adhäsion werde durch die echte (innere) Berührungsfläche, die von den mechanischen Eigenschaften abhängt, und durch den Einfluß der Kräfte elektrischer Doppelschichten bestimmt. Bei den übrigen Kautschuken scheint die Diffusion eine Rolle zu spielen.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Dogadkin, B., B. Lukin, Z. Tarasova, Z. Skorodumova und I. Tutorskij (Wissensch. Forschungsinst. der Reifenind., Moskau). **Zur Theorie der Verstärkung des Kautschuks: Der gegenseitige Einfluß von Ruß auf Schwefel und Kautschuk** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 413–419, 1956.)

Aktiver Kanalruß verbindet sich beim Erwärmen in Schwefellösungen mit Schwefel. Die Menge des gebundenen Schwefels nimmt nach Hydrierung des Rußes zu. Die einzelnen Aggregate werden im Lauf der Vulkanisation größer. Hydrierung des Kanalrußes führt zur Erhöhung des Gehaltes an im Ruß-Kautschuk-Gel nicht gelöstem Kautschuk. Die Hydrierung von Kanalruß führt zur Vergrößerung des Gehaltes an gebundenem Schwefel, des Moduls und der Reißfestigkeit gegenüber Vulkanisaten, die nicht hydrierten Kanalruß enthalten. Aktiver Ruß wird in den Bestand der Vulkanisationsstruktur aufgenommen.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

## 8. Textilien und Faserstoffe

### *a) Natürliche Faserstoffe*

Statton, W. O. (Pioneering Res. Div., Textile Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Company, Inc. Experimental Station, Wilmington, Delaware, USA). **Regelmäßigkeit der Kristallite und Hohlräume in Zellulosefasern, wie sie sich durch Röntgenkleinwinkelstreuung nachweisen läßt.** (J. Polymer. Sci. **22**, 385–397, 1956.)

Die bei den meisten Garnen aus Viskose-Kunstseide festgestellte 170 220 Å-Distanz-Ordnung längs der Faserachse wird durch die Regelmäßigkeit der Stellung der Kristallite gedeutet. Nunmehr werden einige in der neueren Literatur vertretenen Auslegungen der diffusen Streuung bei sehr kleinen Winkeln dahin erweitert, daß sie auch die Streuung einschließen, die durch Mikrohohlräume oder sonstige Gebiete geringer Elektronendichte hervorgerufen wird. Diese Überlegungen lassen sich zur Erklärung der Streuungsänderung durch Quellung oder bei der Bildung der Kristallite heranziehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

## 15. Metallforschung

Suhrmann, R. (Inst. f. Physikal. Chem. und Elektrochemie der T.H. Braunschweig). **Elektronische Wechselwirkung zwischen adsorbierten Gasmolekeln und Metalloberflächen.** (Z. Metallkde. **46**, 780, 1955.) (6¾ S.)

An einer reinen Metalloberfläche adsorbierte Fremdmolekeln können mit dieser in Wechselwirkung treten. Hierbei erfolgt entweder eine Elektronenverschiebung in Richtung der Molekel, verbunden mit einer Zunahme der Elektronenaustrittsarbeit der Oberfläche und des elektrischen Widerstandes (bei Adsorption an einem durchsichtigen Metallfilm), oder die adsorbierten Molekeln geben Elektronen an die Metalloberfläche ab, wobei die Elektronenaustrittsarbeit und der Widerstand abnehmen. Das Metallelektronengas selbst tritt also in Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der adsorbierten Molekeln. Art und Stärke der Wechselwirkung hängen von den elektronischen Eigenschaften der Metalloberfläche und der Molekeln ab.

F. Peters (Hagen/W.)

Pelzel, E. (Stolberg Rhld.). **Über das Verhalten kugelförmiger Metallpulver beim Pressen und Sintern.** (Z. Metallkde. **46**, 813, 1955.) (4¾ S.)

Unter bestimmten Voraussetzungen werden für Metallpulver kugeliger Korngestalt die Beziehungen zwischen Porosität und Summe der Berührungsflächen bei zunehmender Verpressung berechnet und in Übereinstimmung mit praktischen Beobachtungen gebracht.

Bei Pulvern aus Vollkugeln ist die aus geometrischen Gründen gegebene Porenform entscheidend für die mechanischen Eigenschaften, und zwar unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit im Sinne einer Aktivität beim Sintern. Demgegenüber steht die Überlegenheit von Pulver aus Hohlkugeln oder in spratziger Form in guter Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen.

F. Peters (Hagen/W.)

# Autoren-Register

## zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 150, 151 und 152 (1957)

**O.** = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referat, **Berichtig.** = Berichtigung, **Nachr.** = Nachruf.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**150**, **151** oder **152**) an, die zweite die Seitenzahl


Abrams, E. u. R. R. Bottoms, Zellulosegewebe, Schutz gegen Mikroben. **R. 150,** 95
Abrams, I. M., Kationenaustauscherharze hochporöse Polystyrol- — —. **R. 150,** 93
Adachi, S., N-glykosidische Bindung, Spaltung. **R. 151,** 179
Agster, A., Faserstoffe, Einwirkg. höherer Temperaturen. **R. 151,** 95
Akabori, S., K. Okawa u. M. Sato, Polyglycin, Einführung v. Seifenketten. **R. 151,** 170
Akabori, S., K. Otino, T. Ikenaka u. a., Peptide u. Proteine, Hydrazibolyse. **R. 150,** 180
Akobjanoff, L., Kapillarfilter. **R. 151,** 177
Alberty, R. A. u. a. s. R. L. Baldwin
Alcer, G., Pflanzenzelle, Aufnahme v. Harnstoff u. Glyzerin. **R. 151,** 80
Alexander, A. E. s. J. G. Hawke
Alexander, E., M. Lewin u. a., Textilfasern, Definition u. Meßg. d. Kräuselung. **R. 150,** 94
Alexander, P., M. Fox, K. A. Stacey u. a., Proteine, Einflüsse ionisierender Strahlen. **R. 151,** 166
Alfrey, jr. T. u. a. s. J. W. Vanderhoff
Alivisatos, S. G. A. u. D. W. Woolley, Enzymatische Synthese eines neuen Dinukleotides. **R. 150,** 87
Allen, E. S., Kondensation v. A-B-$B_2$-Einheiten. **R. 152,** 89
Allen, P. Z. u. E. A. Kabat, Dextrane, immunochem. Untersuchg. **R. 150,** 87
Alleweit, A. L., Zellulose-Phenylthiourethan, Fasern aus —. **R. 152,** 94
Allison, B. J. s. R. A. V. Raff
van Alphen, J., W. J. K. Schönlau u. M. van den Tempel, Gummichemikalien. **B. 152,** 78
Altgelt, K. u. a. s. G. V. Schulz
Altman, C. s. E. L. King
Alverty, R. A. u. a. s. F. Daniels
Amaya, K. u. F. Fujishiro, Polyvinylalkoholhollösungen, Verdünnungswärme. **R. 152,** 90
Amiraian, K. u. a. s. J. Plescia
Anders, H., Oberflächenschutz. **R. 151,** 186
Anderson, P. J. u. B. A. Pethica, Monomolekulare Schichten, Thermodynamik des Eindringens. **R. 151,** 83
Anfinsen, C. B. s. R. R. Redfield
Anghileri, L. J., Kolloidale Suspensionen, Methode zur schnellen Gewinnung. **R. 152,** 157
Angier, D. J. u. W. F. Watson, Kautschuk, Kneten. **R. 150,** 183
Aoki, K. u. J. F. Foster, Rinderserumalbumin bei niedrigem $p_H$-Wert, Isomerisation. **R. 151,** 172
Aoki, K., J. Hori u. K. Sakurai, Proteine, oberflächenaktive Agentien. **R. 152,** 88
Arber, W., E. Kellenberger u. L. Laszt, Leberglykogen, Morphologie. **O. 150,** 123
Ardenne, M. von, Tabellen der Elektronenphysik u. Übermikroskopie. **B. 151,** 160
Ardenne, M. v., Elektronenphysik, Ionenphysik u. Übermikroskopie, Tabellen. **B. 150,** 86
Aries, R. S. u. A. P. Sachs, Schmieröle, chem. Produkte als Zusätze. **R. 151,** 96
Arnold, R. G. u. a. s. F. B. Hill
Aroskar, J. P. u. a. s. S. R. Dickman
Arthur, J. R., E. J. Newitt u. M. M. Raftery, Kohlen, karbonisiert, Wirkg. v. Sauerstoff an der Oberfläche b. d. Aktivierg. **R. 150,** 165
Arx, E. von u. R. Neher, Papierchromatographie, Hilfsmittel. **R. 150,** 178
Aschaffenburg, R. u. a. s. D. W. Green
ASTM, Baumwollgewebe, Wiederaufziehen v. Schmutz. **B. 151,** 75
ASTM Standards on Textile Materials. **B. 151,** 162
Audubert, R. u. S. de Mende, Principes de l'électrophorèse. **B. 151,** 75
Auerbach, R., Radiolyse in Gallerten. **W. K. 152,** 148
Ayer, J. E., Baumwollfasern, Bestimmung v. Hydratwasser. **R. 151,** 182

Bačič, I. s. H. Ivekovič
Backes, W., Vulkanisate aus Naturkautschuk u. synthet. Kautschuk. **R. 152,** 92
Bagot, A. E. u. a. s. D. M. Greenberg
Bahr, G. F., L. Carlsson u. Lomakka, Elektromikroskopie, Abtastelektrometer. **R. 151,** 93
Bailey, J. L., S. Moore u. W. H. Stein, Peptide, die bei der Hydrolyse v. mit Ameisensäure oxydiert. Ribonuklease durch Pepsin entstehen. **R. 150,** 163
Baker, R. F., Tabakmosaik-Virus, Feinstruktur. **R. 151,** 171
Baldwin, E., Biochemie. **B. 152,** 79
Baldwin, R. L., L. J. Gosting, J. W. Williams u. a. Proteine, Transportprozesse Heterogenität von —. **R. 150,** 169
Bale, H. D. u. a. s. P. W. Schmidt
Ball, E. G., J. P. Revel u. O. Cooper, $\gamma$-Glutamyl-Transpeptidase-Aktivität. **R. 150,** 173
Ballantine, D. S. u. a. s. A. J. Restaino
Balls, A. K. s. C. E. McDonald
Bamford, C. H., A. Elliott u. W. E. Hanby, Synthetic Polypeptides. **B. 150,** 160
Bandurski, R. S. s. H. J. Teas
Banfield, W. G., Achillessehne, Quellungskapazität. **R. 151,** 80
Bankoff, S. G., Tropfen, Ausbreitung. **R. 150,** 88
Banks, R. L. u. a. s. A. Clark
Baranowski, B., H. P. Jakob u. M. Sarnowski, Solvatation mit Hilfe v. Schallgeschwindigkeits- u. Kompressibilitätsmessungen, Untersuchung. **R. 151,** 162
Barkey, K. T. u. a. s. C. J. Malm
Barnabas, J. s. T. Barnabas
Barnabas, T. u. J. Barnabas, Papierchromatographie, Trennung der Metalle. **R. 152,** 91
Barnet, H. N. u. a. s. E. Jameson
Barollier, J., E. Watzke u. K. H. Hölzer, Perjodsäure-Fuchsinschwefligsäurefärbung. **R. 150,** 179
Baronetzky, E. s. R. Schwarz
Barr, T. A. Silbermembran-Osmometer. **R. 151,** 78
Batzer, H. u. A. Nisch, Polyvinylchlorid, Strukturaufklärung. **R. 152,** 90

Baumann, H., Oligokieselsäuren, Papierchromatographie. **R. 150,** 176
Baumann, P., Kautschuk-Syntheseanlage d. Bunawerke Hüls GmbH. **R. 150,** 96
Bauriedl, H.-U. s. F. Schmidt
Baxter, S., P. D. Potts u. H. A. Vodden, Kautschuk, Spannungsrelaxation unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption. **R. 150,** 184
Beaumont, R. H. s. Wm. H. Houff
Becker, G. W. u. H. Oberst, Polyamide und Polyurethane, dynamisch-elastisches Verhalt. **O. 152,** 1
Becker, H. u. a. s. D. Jerchel
Becker, M. u. a. s. E. Gebhardt
Bell, L. G. E., Enzyme, Verfahren für die zytochemische Untersuchung. **R. 150,** 177
Bello, J., H. C. A. Riese u. J. R. Vinograd, Gelierung v. Gelatine, Mechanismus. **R. 152,** 87
Belner, R. J. s. S. H. Maron
Bender, P. u. a. s. F. Daniels
Benedek, P. u. L. Szepesy, Gaschromatographie, Gewinnung von reinem Acetylen durch —. **R. 151,** 96
Benerito, R. R. u. W. S. Singleton, Emulgatore, Einfluß der Erhitzung auf die Löslichkeit. **R. 151,** 85
Bénézech, C. u. B. Magnan de Bornier, Ferritin, I. Labilität d. Eisens u. Proteinflockung. **R. 150,** 174
Bénézech, C. s. M. de Bornier
Bennett, C. A., D. C. u. N. L. Franklin, Statistische Analysen in Chemie u. chem. Industrie. **B. 151,** 160
Benson, G. C., E. D. Goddard u. C. A. J. Hoeve, Lösungs-Kalorimeter, adiabatisches. **R. 151,** 93
Benson, S. W. s. R. Srinivasan
Beresniewicz, A. s. F. T. Wall
Berg, S., Korngrößenverteilung v. groben Produkten, Bestimmung. **R. 150,** 176
Berger, A. u. a. s. J. Kurtz
Berger, B. s. A. Keil
v. d. Berghe, J. u. a. s. J. L. R. Williams
Bergmann, L., Ultraschallanwendung, physik. Grundlagen. **R. 150,** 190
Berkowitz, J. s. F. T. Wall
Berl, W. G., Physical Methods in Chemical Analysis. **B. 150,** 160
Bermes, E. W. u. a. s. H. J. McDonald
Bernard, N. u. a. s. L. H. Greathouse
Bernstein, R. s. T. F. Boyd
Berry, J. P. Kautschuk, Spannungs-Relaxation v. Schwefel-Vulkanisaten. **R. 152,** 93
Berry, J. P., J. Scanlan u. W. F. Watson, Kautschuk-Netzwerke, Querverbindungen in gestreckten —. **R. 150,** 182
Bettelheim, F. A., C. Sterling u. D. H. Volman, Pektinsubstanzen-Wasser. **R. 152,** 86
Betts, J. J. u. B. A. Pethica, Monomolekulare Schichten schwacher Säuren u. Basen. **R. 152,** 82
Beutmann, W. s. E. Burcik
Bevington, J. C. u. D. E. Eaves, Polymerisationsauslöser, bestrahlte Polymere. **R. 151,** 174
Bickford, W. G. u. a. s. J. S. Hoffmann
Bier, G. u. H. Krämer, Polyvinylchlorid, Polymerisation u. Struktur. **R. 151,** 181
Bierly, J. N. u. a. s. J. L. Rabinowitz
Bikerman, J. J., Ablaufen einer Flüssigkeit v. Oberflächen mit verschied. Unebenheit. **R. 152,** 82
Bird, G. R. u. E. R. Blout, Infrarot-Strömungsdichroismus. **R. 151,** 93
Birstein, S. J., Silberjodid, Adsorption v. Wasserdampf an bestrahltem —. **R. 151,** 85
Bjorklund, R. u. S. Katz, Serum-Lipoproteine, Molekulargewicht u. d. Dimensionen menschlicher —. **R. 150,** 169
Black, J. M. u. R. F. Blomquist, Metall-Kleber für hohe Temperaturen. **R. 150,** 181
Blanchette, J. A. u. L. E. Nielsen, Pfropf-Polymere, Charakterisierung. **R. 150,** 175
Blank, M. s. V. K. La Mer
Blasius, E., E. Pittack u. M. Negwer, Ionensiebe. **R. 151,** 94
Blomquist, R. F. s. J. M. Black
Blout, E. R. s. G. R. Bird
Bobleter, O., Äthylenoxydpolymerisation, Mechanismus. **R. 151,** 176
Bobleter, O. u. H. Gruber, Aktivkohle, Adsorption u. Oberflächenbestimmung. **O. 151,** 116
Bock, R. M. u. N.-S. Ling, Adenosin-5′-Triphosphat und zugehörige 5′-Ribonukleotide, Ultraviolett-Absorptionsspektren. **R. 150,** 169
Bockemüller, W. u. A. Oerter, Zonenelektrophorese in Agar-Gel. **R. 150,** 179
Boeke, P. J. s. R. V. Jones
Bogaty, H. u. a. s. N. R. S. Hollies
Bogdanović, P., S. Maičić u. M. Vidan, Aluminiumhydroxyd, Kinetik d. Bildung. **R. 152,** 80
Boggs, J. E. u. H. P. Mosher, Glas, Kinetik der Reaktion von Chlorwasserstoff. **R. 150,** 187
Boissonnas, R. A., St. Guttmann, J. P. Waller u. a., Polypeptide mit ACTH-artiger Struktur. **R. 151,** 79
Boman, H. G. u. L. E. Westlund, Protein-Chromatographie, Anionen-Austauscher. **R. 151,** 177
Bonart, R., Faserstoffdiagramme, hypothesenfreie Analyse axialsymmetrischer —. **O. 152,** 57
Bonart, R. s. R. Hosemann
Bonhoeffer, K. F. u. a. s. D. Woermann
Borchers, E. s. W. Siemes
de Bornier, M. u. C. Bénézech, Gelatinegele, Entwässerung. **R. 152,** 157
Borries, B. v., J. Johann, J. Huppertz u. a., Elektronenmikroskop, mit permanentmagnetischen Elektronenlinsen. **R. 151,** 176
Bose, A. N. u. K. N. Mehrotra, Oberflächenspannung d. Systeme Wasser-0,2 Natriumsalze der Fettsäuren-Butanol-1. **O. 150,** 151
Bosworth, R. C. L., Sedimentation, Kinetik d. kollektiven . **R. 152,** 153
Bottoms, R. R. s. E. Abrams
Bourillon, R., Serumproteine, Wechselwirkg. **R. 150,** 87
Bowden, F. P., Oberflächenstruktur fester Körper. **R. 152,** 155
Bower, R. S. u. a. s. M. L. Wolfrom
Boyd, T. F. u. R. Bernstein, Adsorption v. Waschmitteln an Baumwolle. **R. 151,** 191
Boyd, W. C. u. a. s. S. I. Epstein
Boyer, P. D. s. H. E. Robertson
Bradford, E. B. u. a. s. J. W. Vanderhoff
Bradley, D. G. u. A. Rich, Ribonucleinsäuren, Fraktionierung. **R. 152,** 87
Bradley, R. S., Kautschuk, Verstärkung durch Ruß. **R. 150,** 184
Le Bras, J., Latex, Verstärkung. **R. 152,** 93
Bratzler, K., Kohlenstoff, Selbstentzündg. **R. 150,** 88
Brauer, E., G. Langhammer u. H. Staude, Silberbromid, belichtet, Auftreten v. Semichinon bei der Adsorption v. Chinon. **R. 150,** 192
Breck, D. W., W. G. Eversole, R. M. Milton u. a., Zeolithe, Eigenschaften eines neuen synthet. —. **R. 152,** 80
—, s. T. B. Reed
Breitenbach, J. W., Polystyrole aus Streulichtmessungen, Molekulargewichte niedrigmolekularer —. **R. 151,** 176
Breitschwerdt, K., Th. Förster u. A. Weller, Molekeln, angeregte —, absorptionsspektroskopischer Nachweis. **R. 150,** 179

Breuer, H., Staubmeßverfahren im Steinkohlenbergbau. **R. 151,** 192
Briggs, D. R., E. F. Garner u. F. Smith, Kohlehydrate durch Elektrophorese auf Glasfiltrierpapier, Trennung. **R. 150,** 178
—, s. W. J. Wolf
Brignone, J. A. s. A. O. M. Stoppani
Brihta, I. s. P. Luetic
Brown, L. F. s. A. B. Metzner
Browning, J. A., T. L. Tyler u. W. G. Krall, Verbrennung v. einheitl. Suspensionen, Einfluß der Partikelgröße. **R. 152,** 96
Browning, L. C. u. a. s. G. Gelernter
Brüche, E. u. H. Poppa, Gold im Elektronenmikroskop. **R. 151,** 189
Brügel, W., Textilien, Wärmebehandlung. **R. 151,** 184
Brünner, H., Metalloberflächen, chem. u. anod. Glänzen. **R. 151,** 188
Bubam, W. u. a. s. H. U. v. Vogel
Budnikow, P. P. u. K. E. Gorjajnow, Beton, Verhalten v. synth. Mineralfasern. **R. 150,** 95
Buma, T. J., Photometer, registrierende, Kompensierung v. Schwankungen der Lampen-Intensität. **R. 151,** 177
Burcik, E. u. W. Beutmann, Polysaccharide bei Elektrophorese auf Filterpapier, Verhalten. **R. 151,** 164
Burgess, K. A. u. a. s. F. Lyon
Burkart, W., Schleifen u. Polieren. **B. 151,** 75
Burton, R. M. u. M. Lamborg, Diphosphopyridin-Nukleotide, Einfluß v. Wasserstoffperoxyd u. Kupfer-II. **R. 150,** 164
Buss, H. s. H. W. Kohlschütter
Buthenuth, G. u. E. Jenckel, Entmischungsvorgänge, Brechungsindex als Indikator. **R. 150,** 176
—, u. a. s. E. Jenckel
Butler, J. A. V. s. P. F. Davison
—, s. K. V. Shooter
Butler, J. N. s. R. Ross
Butterfaß, Th., Fluorochrom als Anzeiger des Wasserweges in pflanzl. Capillaren. **R. 151,** 164
De Butts, E. H., J. A. Hudy u. J. H. Elliott, Carboxymethylzellulose, Rheologie des Natriumsalzes. **R. 152,** 86
Buzágh, A. u. V. Fraknóy, Hydrogele, rhythmische Bindg. v. $CaCO_3$-Niederschlägen. **O. 150,** 97
, J. Szönyi u. A. Szécsi, Kollagenmembrane, Schrumpfung. **O. 151,** 12
Buzzel, A., D. Trkula u. M. A. Lauffer, Tabakmosaikvirus, Untersuchung mit Röntgenstrahlen. **R. 151,** 172
Buzzel, J. G. u. C. Tanford, Ribonuklease, Einfluß v. Ladung u. Ionenstärke. **R. 150,** 168
Byers, M., D. Fairclough u. a., Blatt-Protein. **R. 150,** 95

Cala, J. A. u. a. s. M. Morton
Callinan, T. D. u. R. T. Lucas, Glasfaserpapier. **R. 152,** 96
Cambridge, M. s. L. F. Fieser
Cann, J. R. u. E. W. Clark, Antigen-Antikörper-Reaktion, Kinetik. **R. 150,** 162
—, s. R. A. Phleps
Cantow, H. J. u. a. s. G. V. Schulz
Caputo, A. u. K. Dose, Lysozym, primäre Einwirkung v. Röntgenstrahlen. **R. 150,** 167
Caravaghios, R. u. P. Chiaverini, Proteine des Zentralnervensystems. **R. 150,** 164
Carlan, A. J. u. F. W. Paul, Brechungsindexmessungen im nahen Infrarot. **R. 151,** 93
Carlsson, L. u. a. s. G. F. Bahr
Carman, B. J. s. C. J. M. Rondle
Caroti, G. u. J. H. Dusenbury, Nylonfasern, Einfluß des Streckverhältnisses auf den Infrarotdichroismus. **R. 150,** 186
Carpenter, E. u. a. s. M. L. Wolfrom
Carr, Ch. W., Proteinlösungen, Bindg. kleiner Ionen. **R. 150,** 173
—, s. H. B. Klevens
Casassa, E. F., Fibrinogen in Fibrin, Umwandlung XVIII. Einfluß v. Hexamethylenglykol. **R. 151,** 168
Cassidy, H. G. s. L. Luttinger
Catsiff, E., J. Offenbach u. A. V. Tobolsky, Polyäthylen, viskoelast. Eigenschaften. **R. 150,** 180
—, s. A. V. Tobolsky
Catton, N. L., Neoprene u. Hypalon. **R. 152,** 93
Cauer, H., Aerosole u. Niederschläge, $p_H$-Werte. **R. 152,** 157
Cavalieri, L. F., B. H. Rosenberg u. M. Rosoff, Fließ-Dichroismus, Anwendg. auf die Untersuchg. der Desoxyribonukleinsäure-Struktur. **R. 151,** 90
—, M. Rosoff u. B. H. Rosenberg, Nukleinsäuren, Denaturierg. **R. 151,** 89
Cernicki, B. u. B. Tezak, Fällungsprozesse, Methorik, Fällung schlecht löslicher Metallfluoride. **R. 152,** 84
Chaney, A. u. a. s. M. L. Wolfrom
Chang, R. C., H. M. Schoen u. C. S. Grove, Blasengröße. **R. 151,** 87
Chapiro, A., Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Chapiro, A., Vinylchlorid, $\gamma$-Strahlen angeregte Polymerisation. **R. 150,** 181
Chargaff, E., D. Elson u. H. T. Shigeara, Ribonukleoprotein, stöchiometr. Beziehung zwischen Aminosäuren- u. Nukleotidresten. **R. 151,** 170
—, s. M. E. Hodes
Charlesby, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Chateau, H. s. J. Pouradier
Chatterjee, A., Kolloide Tone, Kationenaktivität. **R. 151,** 85
Cheng, P.-Y., Bakteriophage T 4.38, Einfluß v. L-Tryptophan auf die thermische Stabilität. **R. 151,** 81
Chiaverini, P. s. R. Caravaghios
Childs, R. u. a. s. H. P. Schwarz
Chinai, S. N., Molekulargewichte u. -dimensionen v. Polymeren. **R. 152,** 159
Chinai, S. N. u. R. A. Guzzi, Poly-n-Butylmethacrylat, Viskosität u. Lichtstreuung. **R. 151,** 92
—, u. R. J. Samuels, Polymethacrylsäureäthylester, Eigenschaften verdünnter Lösungen. **R. 150,** 174
Chintschin, A. H., Quantenstatistik, mathemat. Grundlagen. **B. 152,** 79
Chrakrabartty, M. M. s. A. K. Majumdar
Churchill, S. W. s. Ch. A. Sleicher jr.
Ciotti, M. M. s. N. O. Kaplan
Claesson, St. u. I. Moring, Ultraviolettes Licht auf Hämocyanin aus Helix Pomatia u. Rinderserum-Albumin, Einfluß. **R. 150,** 170
Clark, A., J. P. Hogan u. a., Marlex Katalysatorsysteme. **R. 150,** 181
Clark, E. W. s. J. R. Cann
Clark, W. M. s. H.-J. Lowe
Clarke, H. T. s. S. Korman
Clasen, H., Polymerisation in einer Kanaleinschlußverbindung. **R. 152,** 90
Cockbain, E. G., Serumalbumin u. Natriumdodecylsulfat an Emulsionsgrenzflächen, Adsorption. **R. 152,** 82
Cohen, G. N. s. R. Munier
Cohen, J. A. u. a. s. R. A. Ooosterbaan
Coleman, C. B. u. a. s. H. M. Teeter
Coleman, J. u. H. Edelhoch, Proteine u. Nukleinsäuren. **R. 150,** 171

Comings, E. W., High Pressure Technology. **B. 150**, 86
Commoner, B., J. A. Lippincott, B. G. Shearer u. a., Tabakmosaik-Virus, Rekonstitution der Komponenten. **R. 151,** 171
Contois, L. L. u. Q. A. Trementozzi, Polyelektrolyte, Viskosität. **R. 150,** 175
Conway, C. s. J. M. Perry
Cooper, O. u. a. s. E. G. Ball
Corbett, W. J. u. a. s. C. Orr
Cori, G. T., Polysaccharide, Strukturanalyse u. Molekulargewichtsbestimmung. **R. 152,** 86
Cornaz, J.-P. u. H. Deuel, Kationenaustauscher, bifunktionell, Ionengleichgewichte. **R. 150,** 93
— u. H. Deuel, Kationenaustauscher mit Kupfer u. Zink, Ionengleichgewichte. **R. 150,** 93
Couturier Humphreys, G. u. a. s. A. McDonald
Cowan, J. C. u. a. s. H. M. Teeter
Cox, R. A., A. S. Jones u. a., Ribonukleinsäure aus Bakterien, Wasserstoffbindg. u. Verzweigung. **R. 150,** 173
Craig, A. W. u. D. A. Henderson, Viskosimeter für verdünnte Polymerenlösungen. **R. 150,** 176
Craig, L. C., Dialyse, fraktioniert. **R. 150,** 92
Creely, J. J., L. Segal u. H. M. Ziifle, Baumwollfasern Betrag der Kristallorientierung. **R. 151,** 95
Crespi, H. L., R. A. Uphaus u. J. J. Katz, Proteine in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln in der Ultrazentrifuge, Verhalten. **R. 150,** 170
Christmann, W. s. H. Käufer

Daimler, B. H., Kunststoffe, dielektrische Materialeigenschaften. **R. 151,** 180
Damaschke, K. u. F. Tödt, Hämoglobin, Messung des gebundenen Sauerstoffs. **R. 151,** 167
Damerell, V. R. u. E. Milberger, Montmorillonit-Gele. **R. 151,** 88
Dandliker, W. B. u. J. Kraut, Zentrifugen-Lichtstreuungszelle. **R. 151,** 177
Daniels, F., J. H. Mathews u. a., Experimental Physical Chem. **B. 150,** 160
Danusso, F. u. a. s. G. Natta
David Reid, J. u. a. s. L. W. Mazzeno jr.
Davies, D. R. s. A. Rich
Davies, J. T., Oberflächenzustandsgleichung für geladene monomolekulare Schichten. **R. 152,** 83
Davis, S. M. u. a. s. E. E. Lineken
Davison, P. F. u. J. A. V. Butler, Nukleoprotein aus Kälberthymus. **R. 150,** 174
Debro, J. R. s. A. Korner
Della, E. S. s. Ch. A. Zittle
Denbigh, K. G., Grundgesetze des chem. Gleichgewichtes. **B. 151,** 74
Denucé, J. M. u. H. Zuber, Aminosäuren, Trennung. **R. 151,** 179
Derjagin, B. V., S. K. Zerebkov u. a., Kautschuke, Diflusion. **R. 152,** 160
Detenbeck, J. s. J. Menkart
Deuel, H. s. J.-P. Cornaz
Deuel, H. s. K. Hutschneker
Deutsch, H. F. u. J. I. Morton, Ovomucoid, immunochem. Eigenschaften v. erhitztem —. **R. 151,** 172
Deutsch, H. F. s. C. H. Kratochvil
Dickey, E. E. u. a. s. M. L. Wolfrom
Dickman, S. R., J. P. Aroskar u. R. P. Kropf, Ribonuklease aus Schaf-Pankreas, Aktivierung u. Inhibierung. **R. 150,** 163
Dickson, J. B. u. a. s. L. W. Mazzeno jr.
Dienes, G. J. u. a. s. A. J. Restaino
Dietrich, H. u. E. Kneller, Nickel-Einkristalle, Einfluß plastischer Verformg. auf die magnet. Eigenschaft. **R. 152,** 95
Dietrich, W. s. F. Wiloth
Dietzel, A. s. H. H. Paetsch
Dillon, J. H. s. J. B. Levy
Dillon, J. H. u. a. s. H. K. Woo
Dintenfass, L., Adsorption, selektive Polare. **W. K. 151,** 154
Dobry-Duclaux, A., Kolloidale Lösungen, Aktivität. **R. 152,** 156
Dodgson, K. S., B. Spencer u. K. Williams, Sulfatase. **R. 150,** 168
Dogadkin, B., B. Lukin u. a., Schwefel u. Kautschuk. **R. 152,** 160
Done, J. u. P. R. Payne, Ratten-Serumalbumin, das durch Tritium-markiertes Leucin gekennzeichnet war. **R. 150,** 172
Dose, K. s. A. Caputo
Dotson, J. A., W. A. Koehler u. J. H. Holden, Wasserdampf - Kohle - Reaktionsgeschwindigkeit nach einer Sinkpartikel-Methode, Bestimmg. **R. 152,** 96
Doty, P. u. G. Zubay, Thymus-Nukleoprotein, Gewinnung u. Eigenschaften. **R. 152,** 158
Doty, P. u. a. s. S. I. Epstein
Doty, P. s. Ch. A. Thomas jr.
Drawert, H., Vitalfärbung pflanzl. Zellen. **R. 151,** 165
Drawert, H. u. I. Metzner, Fluochromierung pflanzl. Zellen. **R. 151,** 164
Drawert, H. u. I. Metzner, Cyanophyceen, Fluoreszenz- u. elektronenmikroskop. Beobachtungen. **R. 151,** 80
Dray, S. u. K. Sollner, Polyionen-Potentiale an Membranen, Drei- u. Vier-Ionen-Systeme. **R. 151,** 77
Dray, S. u. K. Sollner, Polyionen-Potentiale an Membranen, Zwei-Ionen-Systeme. **R. 151,** 84
Dreisbach, L. u. a. s. H. P. Schwarz
Drekopf, K. u. H. Steiner, Steinkohlen, Wasseraufnahmefähigkeit. **R. 151,** 191
Dufek, E. J. u. a. s. H. M. Teeter
Duke, J. u. a. s. W. K. Taft
Dulmage, W. J. u. a. s. J. L. R. Williams
Dunham, K. E. u. a. s. J. L. R. Williams
DuPre, E. F. u. a. s. J. W. Weaver
Dusenbury, J. H. s. G. Caroti
Dusenbury, J. H. u. a. s. H. K. Woo
Dyer, E. u. H. Scott, Urethane u. Harnstoffe, Herstellg. **R. 152,** 154

Earland, C. u. C. S. Knight, Keratin-Struktur, Aminosäurengehalt. **R. 151,** 90
Eaves, D. E. s. J. C. Bevington
Echte, E. s. O. Lorenz
Ecker, R., Mischpolymerisate, Polymerisatgemische u. Pfropfpolymerisate, sekundäre Erweichungsbereiche. **R. 150,** 182
Edelhoch, H., Pepsin, Denaturierung, Einfluß v. Harnstoff-Analogen u. Metallen. **R. 151,** 169
Edelhoch, H. s. J. Coleman
Edström, J.-E., Purine u. Pyrimidin, Trennung u. Bestimmg. **R. 151,** 93
Eikenberg, K.-R., s. E. Hermann
Eirich, F. R., Rheology. **B. 150,** 160
Eitel, W., Phys. Chemie d. Silikate. **B. 150,** 84
Eley, D. D. u. D. G. Hedge, Lecithin u. Cephalinfilme, Proteinwechselwirkg. **R. 152,** 156
Elliott, A., W. E. Hanby u. B. R. Malcolm, Polypeptide, opt. Drehung der α-Helix in synthet. —. **R. 151,** 174
Elliot, A. u. B. Malcolm, Seidenfibroin u. synthet. Polypeptide, Konfiguration. **R. 150,** 171
Elliott, A. u. a. s. C. H. Bamford
Elliott, J. H. u. a. s. E. H. De Butts
Elöd, E., Textilveredlung, physikal.-chem. Gesichtspunkte. **R. 151,** 183

Elson, D. u. a. s. E. Chargaff
Emer, P., Silikatmineralien u. -gesteine in Silikatschmelzen. **R. 150,** 189
Emmett, P. H. s. R. G. Haldemann
Endres, H. u. a. s. W. Graßmann
Endres, R., Metalloberflächen durch Anstrichstoffe, Schutz. **R. 151,** 186
Engelhardt, W. v. u. A. v. Smolinski, Polyphosphate, Reaktion. **O. 151,** 47
Engelter, Ad., s. F. H. Müller
Entenman, C. u. a. s. R. E. Kay
Epel, N. J. u. a. s. R. M. Tabibian
Eppinger, A., Lactobacillus acidophilus, Glykolyse. **R. 151,** 81
Epstein, M. B., A. Wilson, J. Gershman u. a., Schaumlamellen, Auslaufen. **R. 151,** 87
Epstein, S. I., P. Doty u. W. C. Boyd, Hapten-Antikörper-Assoziation, thermodynam. Untersuchg. **R. 150,** 172
Erdmann, K., Schutzwirkung v. SH-Verbindungen. **R. 151,** 164
Erdmenger, R., Misch- u. Dispergiervorgänge. **R. 150,** 96
Evans, F., „Donator-Acceptor"-Komplexbildung. **R. 150,** 175
Eversole, W. G. u. a. s. D. W. Breck
Eyring, H. s. A. Fava

Fahn, R. u. a. s. U. Hofmann
Fairclough, D. u. a. s. M. Byers
Fallab, S. s. G. H. Wolff
Fantl, u. R. J. Sawers, Prothromboplastin, Antikoagulationsspezifität. **R. 150,** 164
Faure, J. u. a. s. J. M. Fine
Fauth, H. u. a. s. R. C. Schulz
Fava, A. u. H. Eyring, Waschmittel, Adsorption. **R. 150,** 88
Feldmann, G. u. a. s. K. Täufel
Feldon, M. u. a. s. W. K. Taft
Felici, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Femberg, J. G., Agar-Agar, Klärung. **R. 151,** 166
Fendler, H. G. u. A. H. Stuart, Lichtstreuungsmessungen, Adsorptionseffekte als Fehlerquellen. **R. 151,** 76
Ferroni, E. u. G. Gabrielli, Gleichgewichtskonstanten durch Oberflächenspannungsmessungen, Bestimmung. **R. 151,** 77
Ferry, J. D. u. a. s. F. E. Helders
Ferry, J. D. s. M. L. Williams
Fieser, L. F. u. M. Cambridge, Organische Chemie, Lehrbuch. **B. 152,** 153
Fincke, A. u. W. Heinz, Couette-Meßeinrichtung mit aufgerauhten Zylindern. **W. K. 152,** 148
Fine, J. M., J. Uriel u. J. Faure, Hämoglobine, tierische —, elektrophoretische Untersuchung. **R. 150,** 180
Finschler, A. u. a. s. L. Osipow
Finzel, T. G. s. S. M. Fok
Fischer, A. s. W. Hahn
Fischer, P. u. A. Steinegger, Sintereisen, Verformungsverhalten. **R. 150,** 96
Flajšman, F. u. a. s. M. Mirnik
Flasskamp, W., Ruß, Herstellung. **R. 150,** 191
Flory, P. J. u. a. s. M. L. Hunt
Fok, S. M. u. T. G. Finzel, Stapelfasern, Bauschelastizität, verbesserte Methode. **R. 150,** 94
Follmann, G., Diatomeen-Permeabilität, spezifisch. **R. 150,** 88
Förster, Th. u. a. s. K. Breitschwerdt
Foster, J. F. s. K. Aoki
Foster, J. F. u. M. D. Sterman, Amylose, Lichtstreuungsuntersuchung d. Retrogradierung. **R. 150,** 174
Foster, J. F. s. M. D. Sterman
Fowle, P. s. M. S. Hunter
Fox, M. u. a. s. P. Alexander
Fragstein, C. v., J. Meingast u. N. Koch, Sole einheitlicher Teilchengröße, Ermittlung ihrer opt. Eigenschaften. **R. 151,** 77
Fraknóy, V. s. A. Buzágh
Franke, E. A., Metall. Überzüge auf Drähten. **R. 151,** 189
Franklin, D. C. s. C. A. Bennett
Franklin, N. L. u. a. s. C. A. Bennett
Fraser, D. s. P. Newmark
Fraser, M. J., J. G. Kaplan u. J. H. Schulman, Katalase-Lipid-Komplexe an Öl/Wasser-Grenzflächen, Aktivität. **R. 150,** 169
Fraser, M. J. u. J. H. Schulman, Öl/Wasser-Grenzflächen. **R. 152,** 157
Frazer, J. H. u. a. s. M. L. Wolfrom
Frei, S. u. a. s. W. Wilbrandt
Freimuth, U. u. A. Haberdank, Milchproteine, Hitzekoagulation. **R. 151,** 164
Freund, H., Mikroskopie in der Technik, Handbuch. **B. 152,** 79
Freytag, K., Orchis-Arten, Optik u. Feinbau der Schleimzellen. **R. 151,** 164
Frick, J. G., J. D. Reid u. H. B. Moore, Baumwolle, Flammschutzmittel. **R. 150,** 186
Frind, R. u. W. Schramek, Viskositätskonzentrationsbeziehungen. **R. 151,** 162
Frisch, H. L., Membrane, Gasdurchtritt. **R. 151,** 78
Frisch, H. L. u. S. J. Yeh, Molekulargewicht, mittleres — polymerer Lösungen unbekannter Konzentration durch Bestimmung der Viskosität. **R. 150,** 179
Fuchs, O., Chemische Technik, physikal. Chem. als Einführung. **B. 152,** 79
Fuchs, W. u. D. Louis, Polyvinylchloride, Struktur chlorierter. **R. 152,** 89
Fujii, S., S. Tanaka u. S. Sutani, Methyl-Methacrylat, Einfluß v. Merkaptan auf die Kettenabbruch-Geschwindigkeit. **R. 150,** 91
Fujii, S. u. S. Tanaka, Photopolymerisationen, Thermistor-Methode zur Verfolgung des nichtstationären Zustandes. **R. 150,** 176
Fujino, K., H. Kawai, T. Horino u. a., Textilfasern, viskoelastische Eigenschaften, II. Einfluß der physikal. Behandlung. **R. 151,** 183
Fujishiro, F. s. K. Amaya
Fujita, H., Sedimentation, Einfluß des hydrostatischen Druckes. **R. 151,** 162
Fujita, H. s. A. Kishimoto
Fukomuto, O., Polycapramid u. Wasser, Gleichgewichte. **R. 152,** 90
Fulkerson, B. u. a. s. C. J. Malm
Fuller, K. W. u. D. H. Northcote, Polysaccharide, Trennung u. Bestimmung. **R. 151,** 92
Fuoss, R. M. s. I. Kawaga
Fürst, K., Ultraschall, Reinigungsanlagen. **R. 152,** 95

Gabrielli, G. s. E. Ferroni
Gabrielson, G. Ionenaustauscher in der Galvanotechnik. **R. 151,** 189
Gaertner, H. R. v. u. H. Kroepelin, Posidonienschiefer, petrograph. u. chem. Untersuchungen. **R. 151,** 96
Gall, R. J. s. F. P. Greenspan
Ganguli, N. C., Papierscheibenelektrophorese, Beweglichkeit v. Aminosäuren. **R. 150,** 176

Ganke, T. u. a. s. Y. Ogata
Garner, E. F. u. a. s. D. R. Briggs
Gast, Th., H. Hellwege u. E. Kohlhepp, Polyvinylchlorid, Wärmeleitfähigkeit. **O. 152,** 24
Gaube, E. s. K. Richard
Gebhardt, E., M. Becker u. K. Köstlin, Gold-Zinn-Legierungen, innere Reibung. **R. 151,** 187
Gebhardt, E. u. H.-D. Seghezzi, Zinkschichten, Korrosionsverhalten flammgespritzter —. **R. 151,** 187
Gelernter, G., L. C. Browning, S. R. Harris u. a., Zellulosenitrat, langsame thermische Zersetzung. **R. 151,** 89
Gemmill, Ch. L., Thyroglobulin, Casein u. Insulin, Ultraviolett-Absorptionsspektren, Jodeinfluß. **R. 150,** 90
Generaux, B. D. u. a. s. P. Grabar
George, P. u. D. H. Irvine, Eisenmyoglobin u. Wasserstoffperoxyd, kinetische Untersuchg. **R. 152,** 155
Georgii, H.-W., Aerosole, Stufenkonimeter zur Untersuchung. **R. 151,** 166
Gershman, J. u. a. s. M. B. Epstein
Ghiretti, F., Wasserstoffsuperoxyd, Zersetzg. durch Hämocyanin. **R. 150,** 90
Gibbs, J. H., Polymere, Natur der Glas-Umwandlung. **R. 151,** 91
Giger, A. u. F. Tank, Radarabsorptionsstoffe. **R. 151,** 192
Gill, C. B. u. a. s. A. W. Schlechten
Gillespie, T., Haftvermögen v. Tropfen u. festen Teilchen, I. **R. 151,** 86
Gillespie, T., Faserfilter, Filtrierung v. Aerosolen. **R. 151,** 86
Gillespie, T. u. Sir Eric Rideal, Deformation u. Stärke v. Metall-Klebemitteln. **R. 152,** 159
Gillespie, T. u. Sir E. Rideal, Haftvermögen v. Tropfen u. festen Teilchen, II. **R. 151,** 86
Ginoza, W. s. J. W. Rowen
Ginoza, W. u. a. s. A. Siegel
Giri, K. V., Blutserumproteine, Mikroheterogenität. **R. 151,** 178
Gladner, J. A. u. K. Laki, Thrombin-Inhibierung durch Diisopropyl-Phosphorofluoridat. **R. 150,** 169
Glaid, A. J. u. a. s. M. T. Hakala
Glass, C. A. u. a. s. H. M. Teeter
Glaubert, A. M., Elektronenmikroskopie, neues Einbettungsmedium. **R. 151,** 177
Glawitsch, G., Metallkundliche Probleme, Anwendung radioakt. Methoden. **R. 151,** 186
Go, Y., Glycyl-l-alanyl-Polymer. **R. 150,** 90
Goddard, E. D. s. G. C. Benson
Gollmick, H. J. u. K. Tesser, Ultraschall, Reinigung. **R. 150,** 191
Goossens, H. u. H. K. Görlich, Eisenwerkstoffe zur Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop, Lösungsätzung. **R. 151,** 186
Goossens, H. s. H. K. Görlich
Gordon, M., B. M. Grieveson u. I. D. McMillan, Gelbildg. bei der Vernetzungspolymerisation eines ungesättigten Polyesters als Modell. **R. 150,** 166
Gordon, M. u. R. J. Roe, Diffusion u. Gelbildg. bei Polyadditionen, Theorie d. Viskosität-Umsatz-Kurve. **R. 150,** 166
Gordon, M. u. R.-J. Roe, Gelbildg. bei Polyadditionen, Verteidigg. d. klassischen Netzwerk-Theorie d. Gelbildg. **R. 150,** 166
Gordon, M. u. R.-J. Roe, Polyadditionen, Diffusion u. Gelbildung. **R. 150,** 89
Gorjajnow, K. E. s. P. P. Budnikow
Görlich, H. K. u. H. Goossens, Dünnschliffverfahren, elektronenopt. Untersuchung v. Korngrenzen. **R. 151,** 189
Görlich, H. K. s. H. Goossens
Gosh, A. K. s. S. Prakash
Gosh, B. N. s. K. C. Sen
Gosting, L. J. u. a. s. R. L. Baldwin
Goubeau, G., R. Honerjäger u. R. Müller, Elektromagnet. Wellenleiter u. Hohlräume. **B. 150,** 84
Grabar, P., W. W. Nowinski u. B. D. Generaux, Gel-Elektrophorese, Anwendg. v. Pektin. **R. 150,** 92
Gräf, W. u. K. H. Kimbel, Fibrinogenbestimmung durch Invertseifentitration. **R. 150,** 93
Grafmüller, F. s. W. Hahn
Graham, A. F. u. a. s. G. M. Healy
Graham, D. C. s. I. R. Miller
Grant, J. N. u. a. s. A. McDonald
Grant, J. N. s. E. H. Nott
Graßmann, W., K. Hannig, H. Endres u. a., Kollagen, Aminosäurensequenzen, Prolin u. Hydroxyprolin. **R. 151,** 170
Grassmann, W., H. Hörmann u. A. Hartl, Phenole, Chromatographie an Polyamiden. **R. 150,** 178
Graßmann, W. u. a. s. K. Kühn
Graul, A., Ultraschall-Düsengeräte. **R. 151,** 186
Greathouse, L. H., H. J. Janssen u. a., Baumwollgewebe, Cyanoäthylierung. **R. 150,** 95
Greber, W., Poröse Systeme, Bestimmung des Makroporenradius. **R. 151,** 177
Green, N. M., Pepsin, Einwirkg. auf synthetische Substrate. **R. 150,** 173
Green, D. W., A. C. T. North u. R. Aschaffenburg, $\beta$-Lactoglobuline aus Kuhmilch, Kristallstruktur. **R. 150,** 174
Greenberg, D. M., A. E. Bagot u. O. A. Roholt jr. Leber-Arginase, III. **R. 150,** 169
Greenberg, D. M. s. O. A. Roholt jr.
Greenberg, J. s. B. R. Sundheim
Greensmith, H. W., Kautschuk, Brechen. **R. 152,** 93
Greenspan, F. P. u. R. J. Gall, Epoxyfettsäureester-Weichmacher. **R. 151,** 179
Greenstein, D. S., Enzymreaktionen, Berechnung d. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. **R. 150,** 162
Grieveson, B. M. u. a. s. M. Gordon
Griffith, E. J., Kondensierte Phosphate, Struktur u. Eigenschaft. **R. 152,** 154
Grigull, U. s. H. Miessner
Gross, D., Hochspannungs-Papierelektrophorese. **R. 152,** 91
Grove, C. S. u. a. s. R. C. Chang
Grove, jr. C. S. u. a. s. W. M. Jakobi
Gruber, H. s. O. Bobleter
Grubhofer, N. u. W. Lwowski, Fraktionensammler, photoelektrisch, Methodik d. Fraktionenschneidens. **R. 150,** 92
Grunberg-Manago, M., Polynukleotide, Synthese u. enzymat. Abbau. **R. 150,** 167
Grunze, H., Natriumphosphatgläser, papierchromatographische Untersuchungen. **R. 150,** 188
Guastalla, J., Oberflächenaktivität, Benetzg. u. Entnetzung, neuere Arbeit. **R. 152,** 83
Guggenheim, E. A., Boltzmannsches Energieverteilungsgesetz. **B. 151,** 158
Guggenheim, E. A., Thermodynamik. **B. 152,** 79
Gumlich, W., Copolymerisate aus Butadien und Vinylpyridin. **R. 151,** 180
Gunn, R. u. R. H. Woessner, Aerosole, systematische Aufladung. **R. 151,** 166
Gupta, S. L., Kolloide Säuren, Neutralisationskurven. **R. 151,** 85
Gupta, S. L., Kolloide Säuren, Neutralisationskurven. **R. 152,** 156
Guthmann, K., Staubgehalt-Messung. **R. 151,** 94
Guthmann, K., Staubprobleme in Gießereien. **R. 151,** 189

Gutmann, W., Polyester-Fasern, Ausrüstung v. Textilien. **R. 150,** 95
Gutter, F. J., H. A. Sober u. E. A. Peterson, Hämoglobin, Einfluß v. Mercaptoäthanol u. Harnstoff auf das Molekulargewicht. **R. 150,** 166
Guttmann, St. u. a. s. R. A. Boissonnas
Guzzi, R. A. s. S. N. Chinai

Haase, R., Nernstscher Wärmesatz. **R. 151,** 78
Haberdank, A. s. U. Freimuth
Hagen, F., Gewebe, chem. Krumpfung. **R. 150,** 187
Hahn, W. u. A. Fischer, Polymerisation durch polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine u. Diazoamino-Verbindg., Initiierung. **R. 151,** 174
Hahn, W. u. A. Fischer, Polymerisation mit cyclischen Peroxyden, Initiierung. **R. 151,** 175
Hahn, W. u. F. Grafmüller, Chlorierung v. Polyvinylacetat u. von Polyme hacrylsäuremethylester. **R. 151,** 175
Hahn, W. u. L. Metzinger, Initiatoren, Organosiliciumperoxyde. **R. 151,** 175
Hahn, W., W. Müller u. R. V. Webber, Polystyrole verschiedener Herstellung. **R. 151,** 173
Hakala, M. T., A. J. Glaid u. G. W. Schwert, Milchsäure-Dehydrogenase. **R. 150,** 164
Haldemann, R. G. u. P. H. Emmett, Kieselsaure-Aluminiumoxyd-Katalysator, Untersuchg. d. Wassergehaltes. **R. 152,** 156
Hall, F. P. u. a. s. E. M. Levin
Hallich, K. s. H. Thiele
Haltner, A. J. s. O'Konski
Hamburger, W. J., Textile Structure As Engineering Materials, Technology. **B. 150,** 86
Hamel, G., Mechanik der Kontinua. **B. 151,** 158
Hanafus, H. u. a. s. S. Akabori
Hanby, W. E. u. a. s. C. H. Bamford
Hanby, W. E. u. a. A. Elliott
Hannan, P. J., Baumwolle, Bremsung des Kationenaustausches. **R. 151,** 182
Hanning, K. u. a. s. W. Graßmann
Harisaka, Y. u. a. s. N. Sata
Harness, A. A., Verdünnungsviskosimeter für hohe Temperaturen. **R. 150,** 177
Harris, D. C. u. a. s. R. E. Kay
Harris, S. R. u. a. s. G. Gelernter
Härtel, G. s. V. J. Kärkkäinen
Hartenjev, G. M., M. M. Rjeznikovskj u. a., Gummi, Untersuchg. d. Eigenschaften. **R. 152,** 160
Hartl, A. u. a. s. W. Grassmann
Hartley, B. S., α-Chymotrypsin, Wirkungszentrum d. Inhibitioren. **R. 150,** 166
Haruna, I. u. a. s. S. Akabori
Harvey, R. u. a. s. L. A. Wall
Hasenclever, D., Feinstaubmessung. **R. 151,** 166
Hassanein, A. u. a. s. A. R. Zinke
Hatfield, M. R. u. G. B. Rathmann, Adhäsion, Anwendg. d. Theorie d. absolut. Geschwindigkeit. **R. 150,** 87
Hawke, J. G. u. A. E. Alexander, Antischaummittel, Oberflächenuntersuchung. **R. 152,** 82
Hayashi, M. u. T. Sasaki, Seifenlösungen, Messg. d. Löslichkt. v. schwachlösl. Flüssigkeit. **R. 152,** 85
Haydel, C. H. u. a. s. L. H. Greathouse
Haydon, D. A. u. J. N. Phillips, Grenzfläche Öl/Seifenlösung, Einfluß von Spuren-Elektrolyten. **R. 151,** 83
Hayes, M. J. u. G. S. Park, Kautschuk, Diffusion v. Benzol. **R. 150,** 184
Healy, G. M., L. Siminovitch u. a., Desoxyribonukleinsäure, Konstanz des Phosphors. **R. 150,** 163
Heckmann, H., Anisotropie der elektrischen Leitfähigkt. **R. 152,** 157
Hederich, H., Lizenzvertrag. **B. 152,** 153
Hedge, D. G. s. D. D. Eley
Heidelberger, M. u. a. s. J. Plescia
Heilbrunn, L. V., Protoplasma. **B. 151,** 74
Heinrich, R. F., Gasreinigung, elektrisch. **R. 150,** 192
Heinz, W. s. A. Finke
Helders, F. E. u. J. D. Ferry, Natrium-Desoxyribonukleat, Nicht-Newtonsches Fließen in konzentrierten Lösungen. **R. 151,** 171
Helders, F. E., J. D. Ferry, H. Markovitz u. a., Desoxyribonukleat, dynamische mechanische Eigenschaft. konzentrierter Lösungen. **R. 151,** 171
Helfferich, F. u. H. D. Ocker, Ionenaustauschermembrane. **R. 152,** 155
Helfferich, F. u. a. s. D. Woermann
Heller, W. u. W. J. Pangonis, Lichtstreuung kolloid. Kugeln, theoretische Untersuchung. **R. 152,** 154
Heller, W. u. a. s. R. M. Tabibian
Hellfritz, H. u. H. Krämer, Osmot. Messungen, makromolekulare Substanzen. **R. 151,** 94
Hellwege, H. u. a. s. Th. Gast
Henderson, D. A. s. A. W. Craig
Hendrix, W. P. u. a. s. C. Orr
Henglein, F. A., R. Lang u. L. Schmack, Organo Hetero-Polysäureanhydride. **R. 152,** 81
Henglein, F. A. u. K. Scheinost, Pektin u. Glukose, substituierte Silylderivate. **R. 150,** 171
Henschler, D., Rindermilz, Cholinester. **R. 151,** 80
Hermann, E. u. K.-R. Eikenberg, Serum-Albumin, Einwirkg. v. ultravioletem Licht. **R. 151,** 169
Hernandez, H. J. u. a. s. E. Jameson
Hersh, S. P. u. D. J. Montgomery, Fasern, elektrostatische Aufladung, theoret. Gesichtspunkte. **R. 151,** 182
Hess, E. L., D. S. Yasnoff u. E. Lagg, Protein aus einem lymphatischen Organ. **R. 151,** 165
Heuse, O., Calciumcarbonat als heller Verstärkerfüllstoff in Naturkautschuk u. Butylkautschuk. **R. 150,** 185
Heyns, K. u. G. Wolff, Proteine, Abbauprodukte. **R. 150,** 170
Hiatt, G. D. u. a. s. C. J. Malm
Hicks, J. A., Methyl-Methacrylat, Polymerisation in Gegenwart eines Salpetrigsäure-Esters. **R. 151,** 173
Hierse, W. s. H. W. Kohlschütter
Hilbert, K., Gläser, Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung u. des Elastizitätsmoduls. **R. 150,** 187
Hill, F. B., C. A. Young u. a., Urethan-Kautschuk aus Polyäther-glykol. **R. 150,** 94
Hill, R., Fasern aus synthetischen Polymeren. **B. 150,** 159
Hill, T. L., Osmotischer Druck. **R. 152,** 158
Hill, T. L., Statistical Mechanics. **B. 150,** 86
Hill, T. L., Proteine, inter- u. intramolekulare Wechselwirkg. zw. unabhängigen Paaren v. Bindungsflächen. **R. 150,** 173
Hill, T. L., Proteinmoleküle, Quellung. **R. 151,** 171
Hill, T. L., Oberflächendiffusion, Wärmetranspiration in feinen Rohren. **R. 151,** 76
Hine, J., Organische Physikochemie. **B. 152,** 151
Hinz, W. s. I. Schulz
Hirs, C. H. W., W. H. Stein u. S. Moore, Ribonuklease, Peptide, die durch Chymotrypsin-Hydrolyse aus mit Perameisensäure oxydierter —. **R. 150,** 167
Hirsch-Ayalon, P., Membrane, Verhalten. **R. 151,** 84
Hock, L. u. G. Schröter, Kautschukvulkanisation Thermochemie. **O. 152,** 98

Hodes, M. E. u. E. Chargaff, Apurinsäuren aus Desoxyribonukleinsäurefraktionen. **R. 151,** 170.
Hoff, Van der, B. M. E., Styrol, Emulsionspolymerisation. **R. 151,** 92
Hoffmann, J. S., R. T. O'Connor u. a., α- und β-Eleostearate, Reaktionen v. Acrylnitril u. Fumarsäuredinitril. **R. 151,** 94
Hofmann, F., Gießereisande. **R. 150,** 192
Hofmann, U., R. Fahn u. A. Weiss, Kaolinit, Montmorillonit, Thixotropie innerkristall. Quellung. **O. 151,** 97
Hofmann, U. u. a. s. K. Kühn
Hogan, J. P. u. a. s. A. Clark
Holden, J. H. u. a. s. J. A. Dotson
Holländer, R. u. a. s. W. Kern
Hollies, N. R. S., M. M. Kaessinger u. H. Bogaty, Textilmaterialien, Wassertransport-Mechanismus, Rolle der Garnrauhigkeit beim kapillaren Typ der Wasserwanderung. **R. 151,** 182
Hollies, N. R. S., M. M. Kaessinger, B. S. Watson u. a., Textilmaterialien, Wassertransportmechanismus, kapillarer Typ der Wasserwanderung bei Garnen. **R. 151,** 182
Holmberg, R. W., K. A. Kraus u. J. S. Johnson, Wismut-III in Perchloratlösung, Ultrazentrifugierung. **R. 151,** 84
Hölzer, K. H. u. a. s. J. Barollier
Honegger, C. G., Papierionophorese u. Papierchromatographie, kombiniert. **R. 150,** 177
Honerjäger, R. u. a. s. G. Goubeau
Honig, J. G. u. C. R. Singleterry, Alkali- u. Erdalkali-Phenylstearate in Benzol. **R. 151,** 88
Hori, J. u. a. s. K. Aoki
Horino, T. u. a. s. K. Fujino
Hörmann, H. u. a. s. W. Grassmann
Horowitz, M. G. u. I. M. Klotz, Proteine, Wechselwirkg. zw. einer Azo-Quecksilberverbindg. **R. 150,** 89
Horte, C.-H. s. J. Wiegmann
Hosemann, R. u. R. Bonart, Hochpolymere, Linienbreite u. Kristallitgröße. **O. 152,** 53
Hosemann, R. u. D. Joerchel, Kleinwinkelstreuung, Modellversuche zur kontinuierlichen —. **O. 152,** 49
Hosemann, R. u. G. Schoknecht, Gitter, Entfaltung, parakristalliner —. **O. 152,** 45
Houff, Wm. H. u. R. H. Beaumont, Wolle, chemische Schädigung. **R. 152,** 91
Hough, L. u. J. B. Pridham, Pflanzenpolysaccharide, Einbau v. C-14. **R. 152,** 81
Houwink, R., Kunststoffe, Chemie u. Technologie. **B. 151,** 75
Houwink, R., Adhäsions-Phänomene. **O. 151,** 143
Houwink, R., Elastizität, Plastizität u. Struktur der Materie. **B. 152,** 153
Houwink, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Howsmon, J. A. s. R. H. Marchessault
Huber, L. u. a. s. E. Kellenberger
Hucke, Th. u. a. s. W. Kern
Hudy, J. A. u. a. s. E. H. De Butts
Huff, K. u. a. s. F. H. Müller
Hughes, T. R. u. I. M. Klotz, Proteine, Beteiligung v. Metallen an der Bindung kleiner Moleküle. **R. 150,** 170
Hughes, W. J., P. Johnson u. R. H. Ottewill, Lichtstreuungsmethode, experiment. Untersuchg. **R. 152,** 153
Hunt, M. L., S. Newman, H. A. Scheraga u. a., Zellulosetrinitratmoleküle, Dimensionen u. hydrodynamische Eigenschaften. **R. 151,** 89
Hunter, M. S. u. P. Fowle, Oxydfilme auf Aluminium. **R. 151,** 165
Huppertz, J. u. a. s. B. v. Borries
Hurd, F. K. u. a. s. C. Orr
Husemann, E., W. Kern u. G. V. Schulz, Staudinger-Festband. **B. 150,** 84
Hutchinson, E. u. C. S. Mosher, Alkylsulfatlösungen, partielle Molvolumina. **R. 152,** 84
Hutschneker, K. u. H. Deuel, Kationenaustauscher, Ionengleichgewichte. **R. 151,** 179

Ikenaka, T. u. a. s. S. Akabori
Ilschner-Gensch, C. u. K. E. Slevogt, Maßanalyse, konduktometrisch. **B. 150,** 159
Imhof, A., Hochspannungs-Isolierstoffe. **B. 152,** 153
Inagaki, H. u. T. Oda, Polyelektrolytlösungen, 2. Virial-Koeffizient. **R. 150,** 91
Inaoka, M. u. H. Soda, Xylanase, kristallisiert. **R. 150,** 172
Internationaler Kongreß für reine u. angewandte Chemie. **B. 152,** 151
Irvine, D. H. s. P. George
Irving, J. T. s. C. C. Solomons
Isihara, A. u. R. Koyama, Hochpolymere, verdünnte Lösungen. **R. 151,** 78
Iveković, H. u. T. Vrbaski, Aluminiumhydrat, Fällung bei Gegenwart einiger höherer Alkohole u. Stärke. **R. 150,** 88
Iveković, H. u. I. Bačić, Aluminatlauge-Äthanol, System. I. u. II. **R. 152,** 154

Jablonski, E. J. u. a. s. H. B. Peterson
Jakob, H. P. u. a. s. B. Baranowski
Jakobi, W. M., K. E. Woodcock u. C. S. Grove jr., Schaumentwässerung. **R. 151,** 87
Jameson, E., H. N. Barnet u. H. J. Hernandez, Pedersens X-Protein zum Protein-Komplex, Beziehung. **O. 150,** 121
Jameson, E. u. H. N. Barnet, Protein-Protein, Wechselwirkg. in Blutserum. **O. 150,** 1
Janeschitz-Kriegl, H., Strömungsdoppelbrechung, Vermeidung v. therm. Effekten. **R. 151,** 177
Janssen, H. J. u. a. s. L. H. Greathouse
Jansz, H. S. u. a. s. R. A. Oosterbaan
Jantsch, G. s. H. Sorantin
Jaquenoud, P. A. u. a. s. R. A. Boissonnas
Jaray, F. F., Kunststoffe, glasfaserverstärkt. **R. 151,** 181
Jarosch, R., Protoplasmaströmung, Impulsrichtungsänderungen bei der Induktion der —. **R. 151,** 163
Jayme, G. u. F. Lang, $Cu(OH)_2$-Alkali-Biuret-Komplexlösungen. **O. 150,** 5
Jayme, G. u. K. Neuschäffer, Zellulose, Tri-(en)-Cadmiumhydroxyd. **R. 152,** 86
Jebsen-Marwedel, H., Dynaktive Flüssigkeitspartner, einseitige Vereinnahmung v. Aufbausubstanz, Wachstum u. Teilg. **O. 150,** 137. **Berichtig. 151,** 192
Jebsen-Marwedel, H., Glas, „Fäden". **R. 150,** 187
Jeener, R. s. C. van Rysselberge
Jellinek, H. H., Abbau v. Molekülen durch Ultraschallwellen. VII. Einfluß v. Viskosität u. Oberflächenspannung. **R. 152,** 79
Jenckel, E. u. H. Rinkens, Polymere, Ausbleibender sphärolithischen Kristallisation in verzweigten —. **R. 151,** 176
Jenckel, E., K. Schmoll u. G. Butenuth, Polystyrol u. Cyclohexan, Aktivität der Lösungen. **R. 151,** 175
Jenckel, E. s. G. Butenuth
Jenckel, E. s. K. Schmoll
Jensen, L. H., n-Dodekansäurehydrazid, Kristallstruktur, **R. 151,** 77

Jerchel, D., H. Becker u. M. K. Varahamurti, Eiweißkörper, Einwirkg. anionaktiver Substanz. **R. 151,** 167
Jirgensons, B., Serumalbumin, qualitative Unterschiede bei verschied. Präparaten. **R. 151,** 172
Joerchel, D. s. R. Hosemann
Jogwich, A., Betriebsviskosimeter, kritische Betrachtungen. **R. 151,** 187
Johann, J. u. a. s. B. v. Borries
Johnson, B. L. s. R. S. Stearns
Johnson, J. S. u. a. s. R. W. Holmberg
Johnson, P. u. a. s. W. J. Hughes
Johnston, F. B., Pflanzenstärke. **R. 150,** 178
Johnstone, H. T. u. a. s. J. B. Wong
Joly, M., Oberflächenviskosität, Nicht-Newtonsche —. **R. 152,** 82
Jones, A. S. u. a. s. R. A. Cox
Jones, G. O., Glas. **B. 151,** 75
Jones, M. H., H. W. Melville u. a., Lichtstreuungsmessungen an Polystyrolen. **R. 152,** 158
Jones, R. V. u. P. J. Boeke, Marlex 50 Polyäthylen. **R. 150,** 181
Jorgensen, C. M. u. a. s. E. E. Lineken
Joshi, G. V. u. N. Pandit, Spatha von Alocacia indica Schott, chromatograph. Studien. **R. 151,** 81
Juilfs, J., Fasern, Fäden und Garne, Bestimmung der Reißlast. **R. 152,** 94
Juilfs, J., Gewebe, Trocknung. **R. 151,** 183
Jukič-Markusič, T. s. B. Lovreček

Kabat, E. A. s. P. Z. Allen
Kaessinger, M. M. u. a. s. N. R. S. Hollies
Kaho, H., Pflanzenplasma, antagonistische Wirkung der Zucker u. mehrwertigen Alkohole. **R. 151,** 164
Kaho, H., Pflanzenplasma, Wirkg. v. Säuren. **R. 151,** 80
Kaiser, R., Polyäthylen, Kalt- u. Warmverformung. **O. 152,** 8
Kaller, A. Glas, Poliertheorie. **R. 150,** 188
Kanngießer, W., Proteide grüner Blätter, papierelektrophoret. Untersuchung. **R. 151,** 169
Kaplan, J. G. u. a. s. M. J. Fraser
Kaplan, N. O. u. M. M. Ciotti, Diphosphopyridinnukleotid, Chemie u. Eigenschaften des 3-Acetylpyridin-analogon. **R. 150,** 164
Kärkkäinen, V. J. u. G. Härtel, Lipoproteide, elektrophoret. Trennung. **R. 151,** 93
Karush, F., Antikörper, Wechselwirkung mit optisch isomeren Haptenen. **R. 152,** 81
Karush, F. s. G. Markus
Kast, W., Zellulosefasern, Feinstrukturen-Untersuchg. **R. 150,** 94
Kästner, S., Kettenmoleküle, Theorie des Abbaus. **O. 151,** 24
Kästner, S. u. E. Schlosser, Visko-Elastizität, phänomenologische Theorie. **O. 152,** 116
Katchalski, E. u. a. s. J. Kurtz
Katchalski, E. s. M. Sela
Katsui, K. u. a. s. S. Okada
Katz, J. J. u. a. s. H. L. Crespi
Katz, J. J. u. a. s. A. L. Koch
Katz, S. s. R. Bjorklund
Katz, S. J. s. A. Veis
Käufer, H. u. W. Christmann, Kunststoffe, Messg. des Kraftverlaufs beim kurzzeitigen Zerreißen. **O. 152,** 18
Kaufmann, W., Strahlenmühlen, Zerkleinerungstechnik. **R. 151,** 191
Kawaga, I. u. R. M. Fuoss, Polyacrylationen-Lösung, viskosimetr. Verhalten. **R. 150,** 175
Kawai, H. u. a. s. K. Fujino
Kawai, T., Thermodynamische Eigenschaften d. Lösungen polymerer Substanz. **R. 152,** 79
Kay, R. E., D. C. Harris u. C. Entenman, Papierchromatographie, quant. Auswertg. d. Ninhydrin Farbreaktion. **R. 150,** 178
Keck, K., Desoxypentose-Nukleinsäure, Ultramikro-Bestimmung. **R. 151,** 177
Kegels, G. s. S. M. Klainer
Kehren, M. u. M. Rösch, Waschwirkung v. Alkylpolyäthylenoxyden. **R. 151,** 191
Kehren, M. u. M. Rösch, Alkylpolyäthylenoxyde, elektronenmikroskop. Untersuchg. gefriergetrocknet. Lösg. **R. 150,** 96
Keil, A., Sinterwerkstoffe auf Silberbasis, Zunderercheinungen. **R. 150,** 190
Keil, A., Lote, Benetzungsfähigkeit. **R. 150,** 191
Keil, A. u. B. Berger, Nickelschichten, elektrische Leitfähigkeit. **R. 151,** 187
Kellenberger, E., L. Huber u. Ch. Rouiller, Elektronen- u. Lichtmikroskopie, Folienabdruckverfahren. **R. 150,** 177
Kellenberger, E. u. a. s. W. Arber
Keller, R., Elektr. Organ, elektropolare Farbstoffe. **R. 151,** 79
Kern, W., Th. Hucke, R. Holländer u. a., Polyacrylsäuren, Hydrazide, I. u. II. Mitt. **R. 152,** 80, 81
Kern, W. u. a. s. E. Husemann
Kern, W. u. a. s. R. C. Schulz
Kessler, H., Metallschmelzen, Einfluß der Teilchengröße v. Keimbildnern. **R. 151,** 187
Keßler, H. u. H. Winterstein, GAlSI-Legierungen, Einfluß unterschiedlicher Feinheit neuer Kornfeinungspräparate. **R. 150,** 190
Kiessig, H., Hochpolymere, Bedeutg. v. Langperiodeninterferenzen. **O. 152,** 62
Kimbel, K. H. s. W. Gräf
King, E. L., Enzym-Katalyse, ungewöhnliche Folgerungen aus bestimmt. Mechanismen. **R. 151,** 82
King, E. L. u. C. Altman, Enzymkatalisierte Reaktionen, Geschwindigkeitsgesetze. **R. 151,** 82
Kirby, P. L., Glas, Relaxationserscheinungen. **R. 150,** 187
Kishimoto, A. u. H. Fujita, Polymere, Spannungsrelaxation. **O. 150,** 24
Kiss, P., Steroide, papierchromatograph. Trennung. **R. 150,** 180
Kitzinger, C. s. R. F. Steiner
Kitzmiller, W. G. u. a. s. W. K. Taft
Klages, G. Mikrowellenphysik, Einführung. **B. 151,** 159
Klainer, S. M. u. G. Kegels, Ribonuklease u. Rinderserum-Albumin, Molekulargewichte. **R. 150,** 90
Klare, H., Technologie u. Chemie d. synthetischen Fasern aus Polyamiden. **B. 152,** 78
Klaus, W. u. a. s. J. Stawitz
Kleber, W., Kristallographie. **B. 151,** 74
Klein, E., Photograph. Entwicklung, neue elektronenmikroskop. Untersuchung. **R. 152,** 96
Klein, E. u. a. s. J. W. Weaver
Klein, R., Zerkleinerungskinetik, prakt. homöopers. Sand. **O. 151,** 27
Klevens, H. B. u. C. W. Carr, Seifen- u. Waschmittellösungen, Gleichgewichtsdialyse. **R. 151,** 88
Van Kley, H. u. M. A. Stahmann, Polypeptidyl-Proteine, Elektrophorese. **R. 150,** 167
Klotz, I. M. s. M. G. Horowitz
Klotz, I. M. s. T. R. Hughes
Klotz, I. M. s. W. L. Peticolas
Knacke, O. u. R. Schmolke, Kupfer- u. Silberschichten, Verdampfung. **R. 150,** 190
Kneller, E. s. H. Dietrich
Knight, C. A. s. K. K. Reddi

Knight, C. S. s. C. Earland
Knobloch, A. s. T. Sakaki
Knoch, M. u. H. König, Platinabdrucke biolog. Objekte. **R. 150,** 177
Koch, A. L., W. A. Lemont u. J. J. Katz, Ribonuklease u. Lysozym, Einfluß wasserfreier starker Säuren. **R. 150,** 166
Koch, C., Antike Gläser, mikroskop. Beobachtungen. **O. 150,** 140
Koch, C., Polyvinylpyrrolidonkristallverbände. **R. 151,** 122
Koch, C., Trocknende Tropfen hochmolekularer Flüssigkt., periodische Erscheinungen. **O. 150,** 80
Koch, C., Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten, Doppelbildung in trockenen —. **O. 151,** 62
Koch, N. u. a. s. C. v. Fragstein
Koehler, W. A. u. a. s. J. A. Dotson
Kohlhepp, E. u. a. s. Th. Gast
Kohlrausch, F., Prakt. Physik, Band 2. **B. 150,** 158
Kohlschütter, H. W. u. H. Buss, Blei(II)-oxyd mit Wasser, Umsetzung. **O. 151,** 136
Kohlschütter, H. W. u. W. Hierse, System Bleinitratlösung/Natronlauge, morpholog. Analyse d. Bodenkörper. **O. 152,** 126
Kok, B., Photo-Synthese im Blitzlicht. **R. 150,** 161
Koldehofe, E., Naturkautschuk, Stickstoffgehalt v. Lösungsfraktionen. **R. 152,** 92
Kolusèk, J., Peptide in Geweben, Aminosäuren. **R. 150,** 179
König, H. s. M. Knoch
Korman, S. u. H. T. Clarke, Carboxymethyl-Proteine. **R. 150,** 171
Korner, A. u. J. R. Debro, Albumin, Methode zur Abtrennung. **R. 151,** 168
Koshland, D. E. jr. u. S. S. Springhorn, 5′-Nucleotidase. **R. 150,** 172
Koyama, R. s. A. Isihara
Kraljić, I. u. M. Mate, Mikromengen d. Cyanide, photometr. Bestimmg. **R. 152,** 159
— u. M. Mate, Quecksilber, Tropfenreaktion. **R. 152,** 159
Krall, W. G. u. a. s. J. A. Browning
Krämer, H. s. G. Bier
Krämer, H. s. H. Hellfritz
Krämer, H. u. a. s. J. Stawitz
Kratky, O., Seidenfibroin, molekulare Morphologie. **R. 151,** 169
Kratky, O. u. A. Krausz, Faserpräparate für die vergleichende röntgenographische Messung des kristallinen Anteiles, Herstellung. **O. 151,** 14
Kratochvil, C. H. u. H. F. Deutsch, Makroglobin aus menschl. Serum. **R. 150,** 168.
Kraus, K. A. u. a. s. R. W. Holmberg
Krause, K., Metallkleben. **R. 151,** 188
Krausz, A. s. O. Kratky
Kraut, J. s. W. B. Dandliker
Krieger, J. M., Polyelektrolytkette, Konfiguration. **R. 152,** 154
Kroepelin, H. s. H. R. von Gaertner
Krogh-Moe, J. u. a. s. P. W. Schmidt
Kropf, R. P. u. a. s. S. R. Dickman
Kröner, G. u. M. Werner, Polierwirkung, vergleichende Prüfung von Eisenoxyden. **R. 151,** 184
Krum, F. u. a. s. F. H. Müller
Kubo, M., Hämoglobin, Mechanismus der Denaturierung. **R. 151,** 90
Kuchenbuch, J., Kunststoffe, glasfaserverstärkt. **R. 151,** 94
Kuhn, L. P. u. a. s. M. L. Wolfrom
Kühn, K., U. Hofmann u. W. Graßmann, Kollagenarten, Querstreifg. u. Perjodat-Silberurotropinreaktion. **R. 150,** 167
Kühne, K., Gläser, Eigenschaften in Abhängigkeit von ins Glas eingebauten Ionen. **R. 151,** 185
Kulenkampff, H., Gefriertrocknung histologischer Präparate. **R. 150,** 180
Kurtz, J., A. Berger u. E. Katchalski, Poly-l-Prolin, Mutarotation. **R. 151,** 173
Kurz, R. s. H. Spandau
Küster, E., Pflanzenzelle. **B. 150,** 86
— u. G. Küster-Winkelmann, Experimentelle Zellforschung. **B. 151,** 161
— Pflanzenzelle. **B. 152,** 152
Küster-Winkelmann, G. s. E. Küster

Labeyrie, F., β-Lactoglobulin, Untersuchung der Trypsinwirkung. **R. 151,** 90
Ladži, D. u. A. Novak, Infrarotspektren von Graphitoxyd. **R. 152,** 155
Lagg, E. u. a. s. E. L. Hess
Lahiri, A. s. P. N. Mukherjee
Lahl, W. u. a. s. J. Wuhrer
Laidler, K. J., Stationärer Zustand, allgem. Gleichungen. **R. 151,** 76
Laki, K. s. J. A. Gladner
Lamborg, M. s. R. M. Burton
Landt, E., Faserfilter. **R. 151,** 86
Lang, F. s. G. Jayme
Lang, R. u. a. s. F. A. Henglein
Langbridge, D., A. S. C. Lawrence u. R. Stenson, Seifenlösungen, Löslichkeit, Systeme Nikotin-Wasser u. Triäthylamin-Wasser. **R. 152,** 85
Langhammer, G., Polyacrylnitril, Thermodiffusion. **R. 150,** 177
— u. a. s. E. Brauer
Langmaack, L. s. H. Thiele
Langner, G. u. a. s. B. v. Borries
Lanning, W. C. u. a. s. A. Clark
Lant, F. u. a. s. B. v. Borries
Larcher, T. B. u. a. s. W. K. Taft
László, Z., Wechselstromelektroosmose. **O. 151,** 52
Laszt, L. u. a. s. W. Arber
Laufenberg, Ph. u. P. Tillmann, Robert Wintgen zur Vollendung s. 75. Lebensjahres. **O. 152,** 97
Lauffer, M. A. u. a. s. A. Buzzell
Lawley, P. D., DNS, Wechselwirkungsuntersuchungen. **R. 150,** 174
Lawrence, A. S. C. u. a. s. D. Langbridge
Lawrence, R. V. s. E. M. C. Roberts
Lebel, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Lebovits, A. s. C. G. Overberger
Lee, E. H. u. J. A. Morrison, Viskoelastische Stäbe, Ausbreitung v. Longitudinal-Wellen. **R. 151,** 162
Lee, H. T. u. a. s. D. W. Levi
Leggewie, E. u. a. s. A. Zinke
Leidenfrost, E. s. W. Tepe
Lemont, W. A. u. a. s. A. L. Koch
Lenney, J. F., Hefe-Protease. **R. 150,** 166
Leuchs, O., Polyvinylchlorid, Weichmachung. **R. 152,** 92
Levi, D. W., P. C. Scherer u. H. T. Lee, Zelluloseazetat, Viskosität. **R. 152,** 89
Levin, E. M., H. F. McMurdie u. F. P. Hall, Phase Diagrams for Ceramists. **B. 151,** 75
Levy, J. B. u. J. H. Dillon, Fasern, elektrostatische Aufladung. **R. 151,** 182
Lewin, M. u. a. s. E. Alexander
Li, Ch. H., Dinitrophenyl-NH(e)-Insulin. **R. 151,** 167
Liebscher, I. u. F. Willert, Keramik, Technologie. **B. 150,** 84
Liener, I. E. u. T. Viswanatha, Trypsin auf Stärke, elektrophoret. Verhalten. **R. 151,** 91
—, s. T. Viswanatha

Lindahl, P. E., Gegenstromzentrifugierung bei der Trennung v. Zellen u. Zellbruchstücken. **R. 150,** 177
Lindenbaum, A. u. J. Schubert, Serumalbumin, organ. Anionen. **R. 152,** 88
Lindley, H., Proteine, Bestimmg. d. Aminosäuresequenzen. **R. 151,** 172
Lineken, E. E., S. M. Davis u. C. M. Jorgensen, Zellulose, Wechselwirkung, Textilharze. **R. 151,** 183
Ling, N. R., Peptide, Methode zur Untersuchung. **R. 151,** 178
Ling, N.-S. s. R. M. Bock
Linke, R., Staudinger-Gleichung. **O. 152,** 133
Linton, M. u. K. L. Sutherland, Flüssigkeitstropfen, Koaleszenz. **R. 152,** 84
Lippincott, J. A. s. B. Commoner
Lodge, J. P. u. B. J. Tufts, NaCl-Teilchen, die mittels eines Aerosolgenerators erzeugt wurden, elektronenmikroskop. Untersuchg. **R. 150,** 165
Loeb, G. I. u. H. A. Scheraga, Rinderserumalbumin, hydrodynamische und thermodynamische Eigenschaft. **R. 152,** 88
Lohff, J., Schmelzen u. Kristallisieren v. Metallen, Elektronenemission. **R. 151,** 189
Lomakka u. a. s. G. F. Bahr
Lorenz, O. u. E. Echte, Kautschuk-Hilfsstoffe, quant. Bestimmg. **R. 152,** 93
—, W. Scheele u. W. Redetzky, Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide. **R. 152,** 92
Lotze, R. u. H. Sihler, Weltbild der Naturwissenschaft. **B. 150,** 86
Louis, D. s. W. Fuchs
Lovreček, B., Platinelektrode, Erforschg. d. Polarisation. **R. 152,** 156
— u. T. Jukič-Markusič, Alkaloide, polarograph. Erforschg. **R. 152,** 156
Lowe, H.-J. u. W. M. Clark, Flavin-Adenin-Dinukleotid, Redoxpotentiale. **R. 150,** 91
Löwenstein, J. M., Adenosin-Polyphosphate, $^{32}P$ markiert. **R. 151,** 174
Löwy, H., Makromoleküle, Volum. **R. 151,** 163
Lucas, F., J. T. B. Shaw u. S. G. Smith, Bombyx-Seidenfibroin, Aminosäuren-Reihenfolge. **R. 151,** 168
Lucas, R. T. s. T. D. Callinan
Luck, H., Casein, Einfluß verdünnter $H_2O_2$-Lösungen. **R. 150,** 89
Ludlum, D. B., Mizellbildung, Lösungen einiger isomerer Waschmittel. **R. 151,** 88
Luetic, P. u. I. Brihta, Polyvinylchlorid in von Furfural abgeleiteten Lösungsmitteln, Löslichkeit. **R. 151,** 179
Lukin, B. u. a. s. B. Dogadkin
Luttinger, L. u. H. G. Cassidy, Polymere mit Elektronenübergängen, Redoxpotentiale polymerer Hydrochinone. **R. 152,** 90
Lwowski, W. s. N. Grubhofer
Lyon, F., K. A. Burgess u. C. W. Sweitzer, Kautschuk, Inhibitor-Beschleuniger-Dualismus v. Ruß. **R. 150,** 183
Lyons, P. A. s. I. Tinoco jr.

Mackenzie, R. C. u. R. Meldau, Glimmer, Einfluß der Feinstmahlung auf die Kristallstruktur. **R. 150,** 187
Mackowsky, M. Th. u. Th. Nemetschek, Elektronenmikroskop, Graphitierung. **R. 150,** 179
Madorsky, S. L. s. D. Straus
Magari, S. u. a. s. S. Okada
Magnan de Bornier, B. s. C. Bénézech
Magne, F. C. u. a. s. J. S. Hoffmann
Maher, J. R., W. O. Trendle u. R. L. Schultz, Serum, Fraktionation. **R. 150,** 179
Maičić, S. u. a. s. P. Bogdanović
Majumdar, A. K. u. M. M. Chrakrabartty, Edelmetalle, Elektro-Chromatographie. **R. 151,** 178
Makljecova, N. V. u. a. s. E. V. Zabolotskaja
Malcolm, B. R. u. a. s. A. Elliott
Malm, C. J., K. T. Barkey, M. Salo u. a., Zelluloseazetate, weitgehend verseifte —. **R. 152,** 86
—, J. W. Mench, B. Fulkerson u. a., Zellulose, Phthalsäureester. **R. 151,** 183
Manegold, E., Kapillarsysteme. **B. 151,** 158
—, Kolloidkunde. **B. 151,** 75
Marangosis, J. u. a. s. Th. Skulikidis
Marchessault, R. H. u. J. A. Howsmon, Zellulose, Verteilung der lateralen Ordnung. **R. 151,** 182
Mark, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Markovitz, H. u. a. s. F. E. Helders
Markus, G. u. F. Karush, Serumalbumin u. $\gamma$-Globulin, Disulfid-Bindungen. **R. 152,** 87
Marler, E. E. J., Synonyma, pharmakolog. u. chem. —. **B. 151,** 75
Maron, S. H. u. R. J. Belner, Kapillarviskosimeter mit kontinuierlich regelbarem Druck. **R. 150,** 91
Marra, D. u. a. s. L. Osipow
Marsh, E. u. a. s. R. A. Cox
Mason, C. M. u. a. s. G. Gelernter
Mastrangelo, S. V. u. a. s. H. P. Schwarz
Mate, M. s. I. Kraljić
Mathews, J. H. u. a. s. F. Daniels
Matijevic, E., K. F. Schulz u. B. Tezak, Koagulationsprozesse, Grundlagen. **R. 151,** 85
Matsushima, T. u. a. s. S. Akabori
Matthews, R. E. F., Tabak-Mosaikvirus, Oberflächenstruktur. **R. 151,** 82
Matthias, W., Papierchromat. Untersuchungen, Keilstreifenverfahren. **R. 150,** 176
Maurer, E. u. a. s. G. Schmid
Maurer, R. D., Lichtstreuung durch Gläser. **R. 152,** 94
May, D. C. u. a. s. C. J. Malm
May, K. u. O. Rothe, Textilien, Versuch zur Beurteilung der Waschbeständigkeit. **R. 150,** 186
— u. O. Rothe, Textilien, Verteilungszustand v. Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in Fasern u. Geweben aus Zellulose. **R. 151,** 183
Mayer, F. W., Schwertrüben in Kohlenwäschen. **R. 150,** 191
Mazzeno, L. W. jr., R. M. Reinhardt u. a., Baumwolle, Akrylnitril behandelte —, Auswirkung einer alkalischen Hydrolyse. **R. 150,** 94
McDonald, A., G. Couturier Humphreys u. a., Baumwolle, phys. Eigenschaften chem. veredelter —. **R. 150,** 94
McDonald, C. E. u. A. K. Balls, Transesterifizierungsreaktionen, die durch Chymostrypsin katalysiert werden. **R. 150,** 169
McDonald, H. J., E. W. Bermes jr. u. H. G. Shepherd jr., Papierchromatographie in einem zentrifugalen Felde. **R. 151,** 178
McGilvery, R. W. s. L. C. Mokrasch
McMillan, I. D. u. a. s. M. Gordon
McMurdie, H. F. u. a. s. E. M. Levin
McPhee, J. R., Disulfide mit Natriumsulfit, Reaktion. **R. 150,** 87
Meares, P., Kationenaustauscherharz, Leitfähigkeit. **R. 150,** 181
Medvedjev, S. S. u. a. s. E. V. Zabolotskaja
Medvjedova, A. M. u. a. s. B. V. Derjagin
Mehrotra, K. N. s. A. N. Bose
Meincke, H., Stoffumwandlungen in einer Druckkammer, Temperaturmessg. **R. 150,** 92
Meingast, J. u. a. s. C. v. Fragstein
Meldau, R., Staubtechnik. **B. 151,** 75
Meldau, R. s. R. C. Mackenzie

Meller, A., Chemisorption, Kinetik. **R. 151,** 83
Melville, H. W. s. M. H. Jones
Melvin, E. H. u. a. s. H. M. Teeter
Mench, J. W. u. a. s. C. J. Malm
Mende, S. de s. R. Audubert
Menkart, J. u. J. Detenbeck, Fasern, Beständigkeit v. tierischen — gegen Säureangriff. **R. 150,** 185
Menke, K. H., Aminosäuren, qualitative Vorbestimmung. **R. 151,** 178
La Mer, V. K. u. M. Blank, Oberflächenfilme durch Oberflächenkanäle, Überführung. **R. 152,** 81
Meredith, R., Holz u. Papier, mech. Eigenschaften. **B. 150,** 85
Merill, E. W., Pseudoplastisches Fließen. **R. 150,** 161
Mesrobian, R. B. u. a. s. A. J. Restaino
Meß, E., Zellbestandteile, isoelektr. Punkte einzelner —. **R. 151,** 79
Metz, D. J. u. a. s. A. J. Restaino
Metzinger, L. s. W. Hahn
Metzner, A. B. u. L. F. Brown, Schaum, Materieübertragung. **R. 151,** 86
Metzner, I. s. H. Drawert
Miessner, H. u. U. Grigull, Fortschritte der Verfahrenstechnik. **B. 151,** 162
Milberger, E. s. V. R. Damerell
Miles, H. T., Pyridin-Nukleoside u. -Nukleotide, Infrarotspektren. **R. 151,** 82
Miller, I. R. u. D. C. Graham, Doppelschicht auf einer Quecksilber-Oberfläche, Polymethacrylsäure u. Polysin. **R. 151,** 165
Millman, J. u. H. Taub, Pulse and Digital Circuits. **B. 151,** 162
Milton, R. M. u. a. s. D. W. Breck
Ter Minassian-Saraga, L., Monomolekulare Schichten, Adsorption u. Desorption, neuere Arbeiten. **R. 152,** 83
Mirnik, M., F. Flajšman, K. F. Schulz u. a., Koagulationswerte der Silberhalide, negative Aktivitätsgrenze. **R. 151,** 84
Mirnik, M., F. Flajšman u. B. Težak, Silberjodidsole u. Suspensionen, elektrophoret. Beweglichkeit u. isoelektr. Koagulation. **R. 152,** 83
Missmahl, H. P., Amyloid, Kongorotfärbung. **R. 152,** 91
Miura, K.-I. u. K. Suzuki, Ribonukleinsäuren, Fraktionierung. **R. 151,** 169
Miyahara, Y., Eialbumin, adiabatische Kompressibilität. **R. 152,** 88
Miyama, H., Vinylpolymerisation, „Thermistor"- Methode zur Bestimmg. **R. 152,** 90
—, Vinylpolymerisation, Bestimmg. des Geschwindigkeitskoeffizienten. **R. 152,** 89
Miyamoto, K. u. a. s. K. Fujino
Mizutani, Y. s. G. Oster
Mod, R. R. u. E. L. Skau, Erstarrungspunktdiagramme, 2-Aminopyridin mit gesättigt. u. ungesättigt. langkett. Fettsäuren. **R. 150,** 86
Moelwyn-Hughes, E. A., Grenzflächenenergien. **R. 152,** 82
Mokrasch, L. C. u. R. W. McGilvery, Fruktose-1,6-Diphosphatase. **R. 150,** 164
Montgomery, D. J. s. S. P. Hersh
Moore, D. H., Elektrophoret. Messungen, Reproduzierbarkeit. **R. 151,** 177
— u. K. Opperman, Elektrophorese, kombinierte opt. Methode aus Interferometrie u. Phasenplatten-Verfahren. **R. 151,** 178
Moore, H. B. u. a. s. J. G. Frick
Moore, J. E., Wolle mit monofunktionellen Isocyanaten, Veredlung. **R. 151,** 183
Moore, S. u. a. s. J. L. Bailey
— u. a. s. C. H. W. Hirs
Moraglio, G. u. a. s. G. Natta
Morawetz, H. u. a. s. A. J. Restaino
Morawietz, W. s. A. Roeder
Morlier Kromhout, O. u. a. s. A. McDonald
Morlock, G. s. E. Terres
Moring, I. s. St. Claesson
Morrison, J. A. s. E. H. Lee
Morton, J. I. s. H. F. Deutsch
Morton, M., J. A. Cala u. I. Piirma, Vernetzungsreaktion, Kettenübertragung bei Styrol mit Thiol, Alkohol u. Nitril. **R. 151,** 175
Mosher, C. S. s. E. Hutchinson
Mosher, H. P. s. J. E. Boggs
Muhsam, H. V. u. a. s. E. Alexander
Mukerjee, H., Humus und der Ton-Humus-Komplex. **R. 152,** 94
—, Montmorillonit, Hydratation u. Quellung organischer Komplexe. **R. 152,** 94
Mukerjee, L. N. u. S. N. Srivastava, Bordeaux-Mischung als Emulgatoren. **O. 150,** 148
— u. S. N. Srivastava, Festkörper als Emulgatoren. **O. 150,** 144
— u. S. N. Srivastava, Finely Divided Solids as Emulsifiers, Part. III. **Berichtig. 150,** 192
Mukherjee, P. N. u. A. Lahiri, Humussäure aus Kohle, rheolog. Eigenschaften. **R. 151,** 191
Mukoyama, S. s. Y. Tsuda
Müller, F. H. u. Ad. Engelter, Kaltverstreckung, periodische Erscheinungen. **W. K. 150,** 156
— u. Ad. Engelter, Zug-Dehnungsverhalten, Transformationintervall. **W. K. 151,** 157
— u. Ad. Engelter, Zugverformung, Methode zur Messung v. Wärmeeffekten. **O. 152,** 15
—, F. Krum u. K. Huff, Hochpolymere mit der Verstreckung, Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums. **W. K. 152,** 74
Müller, R. u. a. s. G. Goubeau
Müller, W. u. a. s. W. Hahn
Mundinger, F., ABC des Molkereilaboratoriums. **B. 150,** 160
Mundry, K.-W. u. F. Schneider, Fadenförmige Partikel in einem Dichtegradienten, Zentrifugierung. **R. 150,** 172
—, s. F. Schneider
Municio, A. M., Gegenstromverteilung, Method. u. Anwendungen. **R. 150,** 178
Munier, R. u. G. N. Cohen, Proteine, Einbau analoger Aminosäurestrukturen. **R. 150,** 167
Münster, A., Statistische Thermodynamik. **B. 151,** 75
Murdock, J. D. u. a. s. M. L. Wolfrom
Mussa, C. s. A. Nasini
Myerson, I. s. L. E. Rivkind

Nabors, L. G. s. M. L. Studebaker
Nagao, H. s. M. Uchida
Nahme, H. u. a. s. H. U. von Vogel
Narshimham, G., Bewegungsgleichung eines kugelförmigen Teilchens in einem Zentrifugalfeld. **R. 151,** 76
Nasini, A. u. C. Mussa, Hochdruckpolyäthylene, Fraktionierungen. **R. 152,** 92
u. G. Ostacoli, Membrane u. Korrosionsschutz. **R. 152,** 155
Natta, G., F. Danusso u. G. Moraglio, Polystyrole, isotaktische, Viskositätszahlen u. Molekulargewichte. **R. 151,** 180
Negwer, M. u. a. s. E. Blasius
Neher, R. s. E. von Arx
Nehm, G., Mahlkörperfüllung, optimale — in Stab- u. Kugelmühlen. **R. 151,** 191
Neill, R. R. u. a. s. H. B. Peterson
Nelson, J. A. u. a. s. F. B. Hill

Nemetschek, Th. s. M. Th. Mackowsky
Neumann, K. Gefriertrocknung, Grundriß. **B. 150,** 85
Neuschäffer, K. s. G. Jayme
Newitt, E. J. u. a. s. J. R. Arthur
Newman, S. u. a. s. M. L. Hunt
Newmark, P. u. D. Fraser, Protein infiziert mit Tabak-Mosaik-Virus, in Tabakpflanzen. **R. 150,** 163
Newns, A. C., Cellulose, Kinetik der Sorption und Desorption v. Wasser. **R. 151,** 83
Nicol, D. S. H. W. u. L. F. Smith, Insulin-Peptide, biolog. Aktivität. **R. 150,** 165
Nielsen, L. E. s. J. A. Blanchette
Nisch, A. s. H. Batzer
Nodelman, H. M. u. F. W. Smith, Mathematics for Electronics. **B. 152,** 79
Noguchi, H., Proteine mit polymeren Substanzen, Wechselwirkung. **R. 151,** 90
Nordwall, H. J. u. L. A. K. Staveley, Gläser, Bildung u. Kristallisation. **R. 151,** 77
Norman, A. u. J. W. Rowen, Bakterien-Desoxyribonukleinsäure, „in-vivo". **R. 151,** 81
North, A. C. T. u. a. s. D. W. Green
Northcote, D. H. s. K. W. Fuller
Nott, E. H. u. J. N. Grant, Baumwolle, mit $\beta$-Propiolakton behandelt. **R. 150,** 95
Nottes, E. G., Gum-Inhibitoren u. Metallreaktivatoren für Kraftstoffe. **R. 152,** 96
Novak, A. s. D. Ladži
Nowinski, W. W. u. a. s. P. Grabar

Oberlies, F., Glas, Phasentrennung. **R. 150,** 96
Oberst, H. s. G. W. Becker
Ocker, H. D. s. F. Helfferich
O'Connor, D. J., Elektrokinetische Daten, Methode zur Beschreibung. **R. 151,** 77
O'Connor, R. T. u. a. s. J. S. Hoffmann
Oda, T. s. H. Inagaki
Oda, Y. u. T. Yawataya, Ionenaustauscher-Membrane, Transport-Zahl. **R. 151,** 76
O'Donnel, J. u. E. F. Woods, Wollkeratine, Größe u. Konfiguration. **R. 151,** 181
Oerter, A. s. W. Bockemüller
Offenbach, J. u. a. s. E. Catsiff
Offenbach, J. A. u. A. V. Tobolsky, Polyurethane, Spannungsrelaxation v. elastomeren —. **R. 150,** 93
Ogata, Y., M. Okano u. T. Ganke, Polyvinylalkohol, Kinetik d. Bildg. d. Formals. **R. 150,** 91
Ogston, A. G. u. M. P. Tombs, Löslichkeitsprobe, Mehrdeutigkeit i. d. Lösungsmittel-Variablen. **R. 150,** 167
Ohlenbusch, H. D., Adsorption an Grenzflächen zw. flüssigen Phasen. Thermodynamik. I., II. **R. 150,** 165
Öhrn, O. E., Viskositätsmessungen, Einfluß der Adsorption. **R. 151,** 180
Okada, S., S. Magari u. K. Katsui, Kupferanoden, elektronenmikroskop. Untersuchungen. **R. 151,** 188
—, S. Magari u. K. Katsui, Kupferelektroden, elektronenmikroskop. Untersuchg. **R. 151,** 188
Okada, Y. u. a. s. S. Akabori
Okano, M. u. a. s. Y. Ogata
Okawa, K. u. a. s. S. Akabori
O'Konski, Ch. T. u. A. J. Haltner, Tabakmosaikvirus, monomere u. dimere Einheiten. **R. 151,** 165
Okuyama, H. u. a. s. H. Sasaki
Oldekop, W., Gläser, Zähigkeit. **R. 152,** 95
Oleksyshyn, O. u. a. s. J. L. Rabinowitz
Olin, S. M. u. a. s. M. L. Wolfrom
Öner, N. u. a. s. Z. Stary
Oosterbaan, R. A., H. S. Jansz u. J. A. Cohen, Esterasen, chem. Struktur. **R. 150,** 173
Opperman, K. s. D. H. Moore
Orr, C., F. K. Hurd, W. P. Hendrix u. a., Aerosolteilchen, Untersuchg. über das Wachstum. **R. 152** 157
Orr, R. J. u. H. L. Williams, Vinylverbindungen, Reaktion zwischen Diisopropylbenzoldihydroperoxyd. **R. 151,** 91
Orthmann, H. J. u. K. Ueberreiter, Kolophonium u. Novolak, Viskosität. **O. 150,** 19
Osipow, L., F. D. Snell, D. Marra u. a., Fettsäureester v. Saccharose, Oberflächenaktivität. **R. 151,** 96
, F. D. Snell, W. C. York u. a., Fettsäureester von Saccharose. **R. 151,** 96
Ostacoli, G. s. A. Nasini
Oster, G., Polyäthylen, Vernetzung. **R. 152,** 89
— u. Y. Mizutani, Kopolymere aus Allylalkohol u. Acrylnitril. **R. 152,** 89
Otino, K. u. a. s. S. Akabori
Otsuka, R., Schutzschichtbildung auf Titan. **R. 152,** 95
Ott, R. u. a. s. A. Zinke
Ottewill, R. H. u. a. s. W. J. Hughes
Ovenall, D. W. u. a. s. M. H. Jones
Overberger, C. G. u. A. Lebovits, p-Vinylphenylthioacetat, Herstellung. **R. 152,** 80
Overbeek, J. Th. G. u. D. Stigter, Mizellen, Energetik hochgeladener kugeliger —. **R. 152,** 84

Packter, A., Ton-Wasser-Systeme, Rheologie, Na-Montmorillonit-Gele. **O. 150,** 60
Padmavathi, P. B. s. B. R. Seshachar
Paetsch, H. H. u. A. Dietzel, $PbO$-$SiO_2$-$P_2O_5$, Untersuchung über das System. **R. 150,** 189
Palmade, C. u. a. s. R. Vendrely
Palme, R., Metallische Werkstoffe, Sinterung. **R. 151,** 189
Pande, J. B., D. Raghunath u. C. S. Ramakrishnan, Kautschuk, Hydrochlorierung v. natürlichem —. **R. 150,** 184
—, D. Raghunat u. C. S. Ramakrishnan, Kautschuk u. Kohlenstofftetrachlorid, Wechselwirkung. **R. 150,** 183
Pandit, N. s. G. V. Joshi
Pangonis, W. J. s. W. Heller
Panzer, W. u. a. s. K. Täufel
Pao, Y.-H., Makromoleküle, Eigenviskosität. **R. 152,** 79
Papathanasiu, Ch. u. a. s. Th. Skulikidis
Pardee, A. B. s. V. G. Shore
Park, G. S. s. M. J. Hayes
Parker, R. C. u. a. s. G. M. Healy
Pascu, E. s. L. Rebenfeld
Passmann, J. M. s. M. B. Williamson
Paul, F. W. s. A. J. Carlan
Paul, W., VPI, korrosionsverhindernde Wirkung. **R. 151,** 188
Pauling, L., Chemie. Eine Einführung. **B. 150,** 158
Payne, A. R., Kautschuk, Zug-Dehnungs-Funktion bei Kompression. **R. 150,** 185
Payne, P. R. s. J. Done
Peacocke, A. R. u. a. s. R. A. Cox
Peaker, F. W., Isotaktische polymere Lösung, Lichtstreuungseigenschaften. **R. 152,** 79
— u. a. s. M. H. Jones
Pelzel, E., Metallpulver, kugelförmig, Verhalten beim Pressen u. Sintern. **R. 152,** 160
Pepperhoff, W., Temperaturstrahlung. **B. 152,** 152
Perry, J. M. u. C. Conway, Schaum als Schutz gegen das Übergreifen von Feuer. **R. 151,** 87
Peter, S. u. W. Sliwka, Absolut-Viskosimeter des Couette-Typs. **R. 150,** 177
Peterlin, A., Makromoleküle, Bestimmung der Durchmesser. **R. 151,** 180
Peterson, E. A. u. a. s. F. J. Gutter

Peterson, H. B., R. R. Neill u. E. J. Jablonski, Schaumerzeugung, Geräte. **R. 151,** 87
—, s. R. L. Tuve
Peterson, L. E. s. L. H. Reyerson
Pethica, B. A. s. P. J. Anderson
—, s. J. J. Betts
Peticolas, W. L. u. I. M. Klotz, Serum-Albumin, Wechselwirkg. zw. einigen organischen Ionen. **R. 151,** 172
Phleps, R. A. u. J. R. Cann, Proteinstruktur, Einfluß der Ionenbildung. **R. 151,** 167
Philippoff, W., Strömungsdoppelbrechung u. Scherfestigkeit. **R. 151,** 162
Phillips, J. N. s. D. A. Haydon
Pierre, L. E. St. u. Ch. C. Price, Propylenoxyd, Polymerisation. **R. 151,** 78
Piganiol, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Piirma, I. u. a. s. M. Morton
Pirie, N. W. u. a. s. M. Byers
Pittack, E. u. a. s. E. Blasius
Plescia, J., K. Amiraian u. M. Heidelberger, Komplement, Titration. **R. 150,** 164
Pohl, D. u. E. Scheil, Gußeisen, Oberflächenspannung. **R. 151,** 186
Pohlmann, R., Ultraschallreinigung, Mechanismus. **R. 152,** 95
Pöhm, M. u. R. Weiser, Desoxyzucker, papierchromatischer Nachweis. **R. 151,** 179
Pokorný, J., Tbc-Mycobacterium, Mykolsäure. **R. 151,** 79
Polson, A., Desoxyribonuklease, Multi-Membran-Elektrodekantierung, Isolierung u. Reinigung. **R. 151,** 90
Poppa, H. s. E. Brüche
— u. H. Spähn, Metalloberflächen, elektronenmikroskopische Untersuchung elektrolytisch geglänzter —. **R. 151,** 187
Porath, J., Zonenelektrophorese in vertikalen Säulen. **R. 151,** 178
Porter, R. R. s. E. M. Press
Potts, P. D. u. a. s. S. Baxter
Pouradier, J. u. H. Chateau, Gelatine mit Formaldehyd, Gerbung. **R. 152,** 88
Pouradier, J. u. A. M. Venet, Gelatine, Struktur. **R. 152,** 88
Prager, St., Periodische Ausfällung. **R. 151,** 77
Prakash, S. u. A. K. Gosh, Leitfähigkeit kolloider Lösungen, Einfluß v. Ultraschallwellen. **W. K. 151,** 72
Prem, D. u. a. s. W. K. Taft
Press, E. M. u. R. R. Porter, Rinder-$\gamma$-Globulin, Fraktionierung. **R. 151,** 169
Preuss, H., Integraltafeln zur Quantenchemie, Bd. I. **B. 151,** 160
Price, Ch. C. s. L. E. St. Pierre
Pridham, J. B. s. L. Hough

Rabinovich, B. s. J. Yudelson
Rabinowitz, J. L., T. Sall, J. N. Bierly u. a., Enzym-Systeme, Urease, Einfluß v. Kohlenstoffisotopen. **R. 150,** 171
Rackemann, C. s. G. Schwen
Radermacher, G. u. a. s. J. Wuhrer
Raghunat, D. u. a. s. J. B. Pande
Raff, R. A. V. u. B. J. Allison, Polyethylene. **B. 152,** 79
Raftery, M. M. u. a. s. J. R. Arthur
Rajewsky, B., Strahlendosis u. Strahlenwirkg. **B. 150,** 86
Ramachandran, G. N. u. M. S. Santhanam, Kollagen, „In-vitro"-Kalzifizierung. **R. 151,** 81
Ramachandran, G. N. u. V. Sasiskekharan, Kollagen, zylindrische Gitterstruktur. **R. 150,** 90
Ramakrishnan, C. S. u. a. s. J. B. Pande
Rang, W. E. u. a. s. J. B. Wong
Rasper, J. s. J. Stauff
Rathmann, G. B. s. M. R. Hatfield
Rautenburg, H. W., Histidin u. Lysin, Papierchromatographie. **R. 151,** 178
Rebenfeld, L. u. E. Pascu, Zelluloseazetat mit Diazomethan, Methylierung. **R. 152,** 86
Reddi, K. K. u. C. A. Knight, Tabakmosaikvirus, Strukturuntersuchg. an den Nukleinsäuren. **R. 150,** 90
Redetzky, W. u. a. s. O. Lorenz
Redfield, R. R. u. C. B. Anfinsen, Ribonuklease, Struktur. **R. 150,** 163
Reed, T. B. u. D. W. Breck, Zeolithe, Kristallstruktur d. synthetischen —. **R. 152,** 80
— u. a. s. D. W. Breck
Rees, E. D. u. S. J. Singer, Proteine, in einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Eigenschaften. **R. 150,** 90
Reichmann, M. E., Desoxyribonukleinsäure, enzymat. Abbau. **R. 151,** 167
Reid, J. D. u. a. s. J. G. Frick
Reimer, L., Metallschichten, elektromikroskop. Untersuchg. d. Struktur. **R. 152,** 95
Reinhardt, R. M. u. a. s. L. W. Mazzeno jr.
Reininger, H., Metallspritztechnik. **R. 151,** 186
—, Überzüge, flammengespritzte nichtmetallische —. **R. 150,** 190
Resnik, R. A. u. A. R. Wolff, Alloxan mit Glutathion u. Protein, Reaktion. **R. 151,** 171
Restaino, A. J., R. B. Mesrobian, H. Morawetz u. a., Polymerisation, $\gamma$-Strahlen angeregte —. **R. 151,** 91
Revel, J. P. u. a. s. E. G. Ball
Reyerson, L. H. u. L. E. Peterson, Polymere, Sorption von Gasen. **R. 151,** 83
Reznik, H. u. R. Urban, Ferulasäure, $^{14}$C-markierte. **R. 151,** 163
Rich, A. s. D. G. Bradley
— u. D. R. Davies, Polyadenyl- u. Polyuridsäure. **R. 151,** 167
Richard, K. u. E. Gaube, Niederdruckpolyäthylen, Kaltverstreckung. **R. 151,** 176
Richmann, E. E. u. a. s. B. Commoner
Rideal, Sir Eric s. T. Gillespie
Riedel, A. u. a. s. W. Graßmann
Riehl, N., Proteine, Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit. **O. 151,** 66
Riese, H. C. A. u. a. s. J. Bello
Rieser, P. u. R. J. Rutman, Rinder-Fibrinogen, strahlungsinduzierte Änderungen in der Reaktivität. **R. 150,** 174
Riethmayer, S. s. G.-M. Schwab
Rinke, H., Vollsynthet. Fasern. **R. 150,** 186
Rinkens, H. s. E. Jenckel
Rivkind, L. E. u. I. Myerson, Feuerschutz, Schaum im industriellen . **R. 151,** 87
Robbins, J., Gegenstrom-Zonenelektrophorese. **R. 151,** 170
Roberts, E. A., Stärkekörner, Mikrostruktur. **R. 151,** 163
Roberts, E. M. C. u. R. V. Lawrence, Naturharz. **R. 151,** 79
Robertson, H. E. u. P. D. Boyer, Orthophosphit als Puffer. **R. 150,** 179
Robertson, W. G. P. u. a. s. M. H. Jones
Rodewald, H. J., Flüssigkeitslamellen, extrem große. **R. 152,** 84
Roe, D. A., Röntgendiagramme eines aus d. menschl. Haut isoliert. Proteins. **R. 152,** 158

Roe, R.-J. s. M. Gordon
Roeder, A. u. W. Morawietz, Kaliumamalgame, Viskositäts- u. Dichtemessungen. **R. 152,** 95
Roholt, O. A. jr. u. D. M. Greenberg, Leber-Arginase, Kinetik des durch Mangan aktivierten Enzyms. **R. 150,** 164
— u. a. s. D. M. Greenberg
Rohrlich, M., Proteine, Diazotierung und Kupplung. **R. 151,** 172
Roll, A., Ultraschall, Wirkung auf die Abscheidung. **R. 150,** 190
Rondle, C. J. M. u. B. J. Carman, Diffusions-Platten aus Agar. **R. 151,** 81
Rösch, M., Polyglykoläther, feinstrukturelles Verhalten. **O. 150,** 153
—, Polyglykoläther-Mischungen anomaler Zähigkeit, Hydratbldg. **W. K. 152,** 149
—, s. M. Kehren
Rosen, D. u. a. s. P. Alexander
Rosenberg, B. H. u. a. s. L. F. Cavallieri
Rosenberg, Th. u. a. s. W. Wilbrandt
Rosenmund, K. W. u. H. Vogt, Chemie, pharmazeut. u. medizinisch. **B. 152,** 152
Rosenthal, G. A., Korngrößenanalyse. **R. 150,** 188
Rosoff, M. u. a. s. L. F. Cavallieri
Ross, J. u. a. s. M. B. Epstein
Ross, R. u. J. N. Butler, Antischaummittel, Einfluß auf oberflächenplastische Lösungen. **R. 151,** 86
Rost, G., Retikulozyte, Ribonucleinsäure. **R. 151,** 80
Rotblat, J. u. a. s. P. J. Wandoll
Röth, K., Haut-Spreitaktivität, Meßverfahren. **R. 151,** 80
Roth, W. u. M. Schippers, Aluminiumblöcke u. ihre Beeinflussung, Gußtextur. **R. 150,** 189
Rothe, H., Faserstoffe, Einfluß der Kristallitbreite auf die Form der Langperioden-Interferenzen bei vollsynthet. —. **W. K. 151,** 155
Rothe, O. s. K. May
Röttig, E., Feinstmahlung. **R. 150,** 96
Rouiller, Ch. u. a. s. E. Kellenberger
Le Roux, P. L. u. J. B. Speakman, Wolle, Plastizität, Ursachen ihrer Variation. **R. 151,** 182
Rowen, J. W. u. W. Ginoza, Tabakmosaik-Virus, Länge der Teilcheneinheiten. **R. 150,** 168
—, s. A. Norman
Roy, R. S., Aerosol O. T. Cent % Lösg., Oberflächenspannung. **O. 150,** 49
Rudolph, L., Wolcrylon. **R. 151,** 183
Rummeni, G., β-Indolylessigsäure, Redoxpotentiale oxydativ. Inaktivierung. **R. 151,** 81
Russel, Gelatine, photograph. Sensibilatoren. **R. 151,** 89
Rutherford, H. A. s. O. Teszler
Rutman, R. J. s. P. Rieser
Ryder, M. L., Wolle, Struktur u. Wachstum. **R. 151,** 181
Ryshkewitch, E., Sintertonerde, spanabhebende Werkzeuge. **R. 152,** 94
van Rysselberge, C. u. R. Jeener, Pflanzenviren, Synthese. **R. 152,** 158

Sachs, A. P. s. R. S. Aries
Sachse, H., Ferroelektrika. **B. 151,** 159
Saito, S. u. a. s. H. Sasaki
Sakaki, T., A. Knobloch u. R. Vendrely, Nukleoprotein aus Kälberthymus, Fraktionierung. **R. 151,** 165
Sakakibara, S. u. a. s. H. Yuki
Sakurai, K. u. a. s. K. Aoki
Sall, T. u. a. s. J. L. Rabinowitz
Salo, M. u. a. s. C. J. Malm
Samuels, R. J. s. S. N. Chinai
Santhanam, M. S. s. G. N. Ramachandran
Sarnowski, M. u. a. s. B. Baranowski
Sasaki, H. s. N. Sata
–, H. Okuyama u. S. Saito, Mizellen von oberflächenakt. Substanz. **R. 152,** 85
Sasaki, T. s. M. Hayashi
Sasiskekharan, V. s. G. N. Ramachandran
Sata, N. u. H. Sasaki, Mizellbildung in polaren organischen Lösungsmitteln. **W. K. 152,** 76
, H. Sasaki u. Y. Harisaki, Emulsion, Hochdruckdrüsenspritzung. **O. 152,** 143
Sato, M. u. a. s. S. Akabori
Savage, A. B., Zelluloseäther, Beziehungen zw. Viskosität u. Temperatur. **R. 152,** 91
Sawers, R. J. s. Fantl
Scanlan, J., „Zufalls"-Reaktionen v. Polymeren, Molekulargewichtsverteilungs-Funktionen. **R. 151,** 173
Scanlan, J. u. a. s. J. P. Berry
Schaefer, H. u. O. Schanne, Einzelzellen, Membranpotentiale. **R. 151,** 79
Schaffer, F. L. u. J. C. Sprecher, Proteinartige Niederschläge, Filter z. Sammlg. u. nachfolg. Extraktion. **R. 150,** 92
Schanne, O. s. H. Schaefer
Schauenstein, E., Ungesättigte Verbindungen mit dem Wasser, Reaktion. **R. 151,** 79
Scheele, W. u. a. s. O. Lorenz
— u. P. Stange, Vulkanisation hochelastischer Polymerisate, Vulkanisation des Naturkautschuks. **R. 150,** 182
— u. H. E. Toussaint, Vulkanisation hochelastischer Polymerisate, Vulkanisation synthet. Kautschuke durch Thiuramdisulfide. **R. 150,** 182
— u. H. E. Toussaint, Vulkanisation synthet. Kautschuke durch Thiuramdisulfide. **R. 152,** 92
Scheffels, W. u. a. s. B. v. Borries
Scheibe, G. s. H. Zimmermann
Scheil, E., Metallschmelzen, Impfen u. Impfstoffe in —. **R. 150,** 190
—, s. D. Pohl
Scheinost, K. s. F. A. Henglein
Scheraga, H. A. u. a. s. M. L. Hunt
—, s. G. I. Loeb
Scherer, P. C. s. D. W. Levi
Schippers, M. s. W. Roth
Schlechten, A. W., M. E. Straumanis u. C. B. Gill, Titanüberzüge aus Pyrosolen. **R. 151,** 189
Schleep, W., Pigmentbildung in Blättern, Physiologie. **R. 151,** 165
Schlenker, F., Hochpolymere, Ausbildung durch Metallverstärkung. **R. 152,** 91
Schlosser, E. s. S. Kästner
Schmack, L. u. a. s. F. A. Henglein
Schmid, G., E. Maurer u. H. Steinhausen, V2A-Stahl, chem. Glänzen. **R. 151,** 188
Schmidt, F. u. H.-U. Bauriedl, Alkylamine. **R. 150,** 179
Schmidt, P. W., J. Krogh-Moe u. H. D. Bale, Aluminiumhydroxydgel, Kleinwinkelröntgenstreuung. **R. 152,** 85
Schmolke, R. s. O. Knacke
Schmoll, K. u. E. Jenckel, Polystyrol-Lösungen in Toluol u. Cyclohexan, Dampfdruck. **R. 151,** 175
— u. a. s. E. Jenckel
Schneider, B., Steinkohle, Verhalten der mineralischen Anteile. **R. 150,** 191
Schneider, F. u. K. W. Mundry, Mosaik-Virus der Zuckerrüben. **R. 151,** 82
—, s. K.-W. Mundry
Schneider, R. u. a. s. W. Kern
Schoen, H. M. u. a. s. R. C. Chang
Schoknecht, G. s. R. Hosemann

Scholes, G., J. Weiss u. C. M. Wheeler, Nukleinsäuren, bei der Einwirkg. v. Röntgenstrahlen in wäßrig. Systemen, Bildg. v. Hydroperoxyde. **R. 150,** 168
Schönenberger, M. s. H. E. Schultze
Schönlau, W. J. K. u. a. s. J. van Alphen
Schottky, W., Halbleiterprobleme, Bd. I. **B. 152,** 151
Schouteden, F., Polyacrylnitrilfasern, Verfahren zum Färben. **R. 151,** 184
Schram, A., Polyäthylen, Struktur. **O. 151,** 18
Schramek, W., Viskositätsfunktion, über eine neue —. **R. 151,** 163
—, s. R. Frind
Schröter, G. s. L. Hock
Schrüfer, W., Diffusion, Molekulartheorie. **O. 150,** 34
Schubert, J. s. A. Lindenbaum
Schulman, J. H. u. a. s. M. J. Fraser
Schulte, K., Silikosebekämpfung. **R. 150,** 192
Schultze, H. E., M. Schönenberger u. a., Serum, Präalbumin d. menschlichen —. **R. 151,** 81
Schulz, G. V., Bimolekulare Reaktion, Beziehg. zw. Diffusionskoeffizient u. Geschwindigkeitskonstante. **R. 150,** 87
—, Polymerisationskinetik, Trommsdorff-Effekt an Methylmethacrylat. **R. 150,** 86
—, K. Altgelt u. H. J. Cantow, Kautschuk, Bestimmung d. Molekülgröße u. Molekülgestalt v. natürlichem —. **R. 150,** 185
— u. a. s. E. Husemann
Schulz, I. u. W. Hinz, Phosphatsysteme, Beständigkeit v. Phosphationen in Schmelzen und Gläsern binärer —. **R. 150,** 189
Schulz, K. F. u. a. s. E. Matijevic
— u. a. s. M. Mirnik
Schulz, R. C., H. Fauth u. W. Kern, Acroleine, polymere, IV. Mitt. Acetalen. **R. 151,** 175
Schulzen, H., Alginsäure, chem. Natur. **R. 150,** 170
Schurz, J. u. H. Streitzig, Carboxymethylcellulose. **R. 151,** 91
Schwab, G.-M. u. S. Riethmayer, Grenzflächenreaktionen, autokatalytische. **R. 151,** 85
— u. B. Wahl, Kieselsäure, Struktur der organismischen —. **R. 151,** 78
Schwartz, M., Strahlenenergie, Messung. **R. 151,** 178
Schwarz, H., Feuerleichtstein. **R. 151,** 185
Schwarz, H. P., R. Childs, L. Dreisbach u. a., Desoxyribonucleinsäure, quantitative Infrarot-Spektroskopie. **R. 150,** 170
Schwarz, R. u. E. Baronetzky, Silicose-Problem. **R. 150,** 163
Schwen, G. u. C. Rackemann, Textilhilfsmittel, Normung der Prüfmethoden. **R. 151,** 184
Schwert, G. W. u. a. s. M. T. Hakala
Schwick, G. s. H. E. Schultze
Schwiete, H. E. u. G. Ziegler, Kalk, Thermochemie. **R. 151,** 185
Scott, H. s. E. Dyer
Seeboth, Fr., Oberflächen-Meß- u. Prüfgeräte. **R. 151,** 83
Seeger, A., Umwandlungen, Versetzung u. allotrope. **R. 152,** 95
Seeliger, R., Baumwollfaser, übermikroskopische Darstellung. **R. 150,** 185
Segal, L. u. a. s. J. J. Creely
Seghezzi, H.-D. s. E. Gebhardt
Sela, M. u. E. Katchalski, Spektralphotometrische Titration. **R. 152,** 158
Selawry, A. u. O. Selawry, Kupferchlorid-Kristallisation in Naturwissenschaft u. Medizin. **B. 151,** 75
Selawry, O. s. A. Selawry
Sen, K. C. u. B. N. Gosh, Gelbildung v. Kieselsäuresolen. **R. 151,** 88
Seshachar, B. R. u. P. B. Padmavathi, Blepharisma undulans, ungeschlechtliche u. Konjugationsstadien. **R. 151,** 79
Shaw, J. T. B. u. a. s. F. Lucas
Shearer, B. G. u. a. s. B. Commoner
Sheperd, H. G. jr. u. a. s. H. J. McDonald
Shigeara, H. T. u. a. s. E. Chargaff
Shiio, H. u. H. Yoshihashi, Wasser, Bestimmg. der Menge gebundenen — mit einem Ultraschallinterferometer. **R. 151,** 92
Shiloh, M. u. a. s. E. Alexander
Shirai, M. u. B. Tamamushi, Kolloide Lösungen, dielektrische Untersuchungen. **R. 151,** 84
Shooter, K. V., Nukleinsäuren, neuere Forschungsergebnisse. **R. 151,** 167
— u. J. A. V. Butler, Desoxyribonukleinsäure, Sedimentation. **R. 150,** 173
Shore, V. G. u. A. B. Pardee, Proteine u. Nukleinsäuren, konjugiert, Energieübergang. **R. 150,** 168
Siede, B., Glasfaserdurchmesser. **R. 150,** 188
Siegel, A., S. G. Wildman u. W. Ginoza, Nukleinsäure, Empfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht. **R. 151,** 164
Siegel, L. A. u. I. Tinoco jr., Rinderserumalbumin. Kleinwinkel-Röntgenstreuung v. jodiniertem —. **R. 151,** 91
Siemens, W. u. E. Borchers, Begasung v. Flüssigkeiten. **R. 152,** 95
Signer, R., Grenzviskositätszahl. **R. 151,** 163
Sihler, H. s. R. Lotze
Siminovitch, L. u. a. s. G. M. Healy
Simon, Kl., Protein in Filterpapier, Anfärbung. **R. 150,** 177
Singer, S. J. s. E. D. Rees
Singleton, W. S. s. R. R. Benerito
Singleterry, C. R. s. J. G. Honig
Sippel, A., Anziehungskräfte zw. Molekülen gelöst. Stoffe u. d. Lösungsmittels, Präzisionsdichtemessg. **O. 150,** 52
—, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
—, Hochpolymere Stoffe, elektrostatische Aufladung. **O. 152,** 41
Skau, E. L. s. R. R. Mod
Skjerven, O., Schwefel, Gleichgewichte u. Struktur. **W. K. 152,** 75
Skorodumova, Z. u. a. s. B. Dogadkin
Skulikidis, Th., Ch. Papathanasiu u. J. Marangosis, Deckschichten auf Aluminium, anodisch, Sekundärstruktur. **O. 150,** 54
Sleicher, Ch. A. jr. u. S. W. Churchill, Dispergierte Partikel durch Strahlung, Erwärmung. **R. 151,** 162
Slevogt, K. E. u. H. Walz, Dipolmoment durch Messg. der Dielektrizitätskonstante, Bestimmg. des molekularen elektr. —. **B. 150,** 159
Sliwka, W. s. S. Peter
Slotte, V., Glasur und Scherben, Spannungen zwischen —. **R. 151,** 185
Smets, Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs. **T. 150,** 157
Smith, D. C., Marlex-Polymere, Molekularstruktur. **R. 150,** 181
Smith, F. u. a. s. D. R. Briggs
Smith, F. W. s. H. M. Nodelman
Smith, K. M. s. R. C. Williams
Smith, L. F. s. D. S. H. W. Nicol
Smith, S. G. u. a. s. F. Lucas
Smithies, O., Serum-Proteine, zweidimensionale Elektrophorese. **R. 150,** 92
Smolinski, A. v. s. W. v. Engelhardt
Snell, F. D. u. a. s. L. Osipow
Snyder, A. D. u. a. s. W. K. Taft

Sober, H. A. u. a. s. F. J. Gutter
Soboljeva, I. G. u. a. s. E. V. Zabolotskaja
Sobotka, H., Molekulare Schichten, Durchdringbarkeit. **R. 152,** 81
Sobue, H. u. Y. Tabata, Kationen-Austauscher, Bestimmg. d. Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch u. d. Aktivitätskoeffizienten der Harzphase. **R. 150,** 182
Soda, H. s. M. Inaoka
Solbach, W., Staubabscheidung, mechan. **R. 150,** 192
Solé, A., Aminosäuren, stagoskopische Untersuchungen über die Rhythmik. **O. 151,** 126
—, Stagogramm u. Influenzstagogramm, Bewegung der Teilchen. **O. 151,** 55
Sollner, K. s. S. Dray
Solomons, C. C. u. J. T. Irving, Dentin u. Ochsenhaut-Kollagen, Angreifbarkeit einiger Aminogruppen. **R. 150,** 178
Sood, S. P. u. a. s. J. J. Throssell
Sorantin, H. u. G. Jantsch, Tantalpentoxydsole. **O. 152,** 136
Southgate, B. A., Wasser u. Abwässer, synthet. Reinigungsmittel u. d. Behandlung. **R. 151,** 184
Spähn, H. s. H. Poppa
Spalaris, C. N., Graphit, mikroskop. Struktur v. künstlichem —. **R. 151,** 78
Spandau, H. u. R. Kurz, Cellafilter, in verschied. Quellungsmitteln, Struktur. **O. 150,** 109. **Berichtig. 152,** 96
Späth, W., Werkstoffe, Dauerstandverhalten. **R. 150,** 191
Spauszus, S., Bentonite u. Kaoline, dielektr. Messg. **O. 152,** 121
Speakman, J. B. s. P. L. Le Roux
Spencer, B. u. a. s. K. S. Dodgson
Spindler, H., Aluminium, chem. Glänzen. **R. 151,** 188
Sprecher, J. C. s. F. L. Schaffer
Springhorn, S. S. s. D. E. Koshland jr.
Srinivasan, R. u. S. W. Benson, Rinderserumalbumin, Wechselwirkung v. $BF_3$. **R. 151,** 169
Srivastava, S. N. s. L. N. Mukerjee
Stacey, K. A. u. a. s. P. Alexander
Stahmann, M. A. s. H. Van Kley
— u. a. s. E. Tsuyuki
Stange, P. s. W. Scheele
Stannett, V., Latices, Teilchengrößenverteilung v. emulgatorfreien —. **R. 152,** 84
— u. a. s. J. J. Throssell
Stary, Z., S. Tekman u. N. Öner, Spongins, Kohlenhydratgruppen. **R. 150,** 174
Statton, W. O., Zellulosefasern, Kristallite u. Hohlräume. **R. 152,** 160
Staude, H. u. a. s. E. Brauer
Stauff, J. u. J. Rasper, Dodecylpolyglykoläther. **O. 151,** 148
Staveley, L. A. K. s. H. J. Nordwall
Stawitz, J., W. Klaus u. H. Krämer, Carboxymethylcellulose an Textilfasern, Grenzflächenverhalten. **O. 150,** 39
Stearns, R. S. u. B. L. Johnson, $SiO_2$-Pigmente zur Verstärkg. v. Kautschuk, Oberflächenbehandlg. **R. 150,** 94
Stegemann, H., Elektrophorese, PVC-Papier als Trägermaterial. **R. 151,** 93
Stein, W. D., Erythrocyten-Schatten, Permeabilität. **R. 151,** 79
Stein, W. H. u. a. s. J. L. Bailey
Stein, W. H. u. a. s. C. H. W. Hirs
Steinegger, A. s. P. Fischer
Steiner, R. F. u. C. Kitzinger, Antigen-Antikörper-Reaktion, kalorimetr. Bestimmg. d. Wärmetönung. **R. 150,** 178
Steinhausen, H. u. a. s. G. Schmid
Stenson, R. u. a. s. D. Langbridge
Sterling, C. u. a. s. F. A. Bettelheim
Sterman, M. D. u. J. F. Foster, Rinderserumalbumin, Gestaltsänderungen. I. Eigen(= intrinsic)-Viskosität u. opt. Drehung. II. Titrationskurven für Wasserstoffionen. **R. 151,** 168
, s. J. F. Foster
Steuerle, H., Kunstharzionenaustauscher mit Indikatorfarbstoffen, Anfärben. **R. 150,** 92
Stigter, D. s. J. Th. G. Overbeek
Stirton, A. J. s. J. K. Weil
Stöber, W., Kieselsäuren, Polykondensationsgleichgewicht. **O. 151,** 42
Stoppani, A. O. M. u. J. A. Brignone, Bernsteinsäure-Dehydrogenase, Schutz der Thiolgruppen. **R. 150,** 88
Straumanis, M. E. u. a. s. A. W. Schlechten
Straus, D. u. S. L. Madorsky, Kautschuk, thermischer Abbau von unvulkanisiertem u. vulkanisiertem —. **R. 150,** 184
Strauss, W., Ruß an Baumwolle, Adsorption u. Desorption. **O. 150,** 134
Streitzig, H. s. J. Schurz
Stuart, A. H. s. H. G. Fendler
Stubičan, V., S. Težak u. M. Wrischer, Bentonite, Eigenschaften der Kieselsäure. **O. 151,** 33
Studebaker, M. L. u. L. G. Nabors, Verstärkung, Chemie der —. III. Modell-Systeme aus Ruß u. Squalen. **R. 152,** 93
Sugae, K. u. a. s. S. Akabori
Suhrmann, R., Gasmolekeln u. Metalloberflächen. **R. 152,** 160
Sundheim, B. R. u. J. Greenberg, Beckmann-DU-Spektralphotometer, Hochtemperatur-Einrichtung. **R. 150,** 178
Sutani, S. u. a. s. S. Fujii
Sutherland, K. L. s. M. Linton
Sutton, H. C., Katalase-Lösungen, I. Strahlungseinflüsse der Inaktivierung, II. Schutzwirkg. von Komplexbildnern. **R. 151,** 82
Suzuki, K. s. K.-I. Miura
Swarski, T., Polyäthylenterephtalat, Kinetik der Poly-Veresterung. **R. 151,** 173
Sweitzer, C. W. u. a. s. F. Lyon
Szécsi, A. u. a. s. A. Buzágh
Szepesy, L. s. P. Benedek
Szönyi, J. u. a. s. A. Buzágh
Szwarc, M. u. a. s. J. J. Throssell
Szwark, M., Polymere, „lebende". **R. 151,** 173

Tabachnik, I. I. A., Cholinesterase, spektralphotometr. Schnellbestimmg. **R. 150,** 173
Tabata, Y. s. H. Sobue
Tabibian, R. M., W. Heller u. N. J. Epel, Lichtstreuung kolloidaler Kugeln. **R. 150,** 161
Taft, W. K., J. Duke, T. B. Larcher u. a., Öl-Polymer-Stammischung. **R. 150,** 183
, J. Duke, D. Prem u. a., Öl-Polymer-Stammischg., Beziehung zwischen Polymer-Abbau u. Extinktionskoeffizient. **R. 150,** 185
Takeuchi, T. s. S. Yamaguchi
Taki, T. u. a. s. H. Yuki
Tamaki, K. u. B. Tamamushi, Gelatine u. Detergentien, Adsorpt. v. Wasserdampf an Komplexen. **R. 152,** 85
Tamamushi, B., Hydrophobe Kolloide, Wirkg. grenzflächenakt. großer Ionen a. d. Stabilität. **O. 150,** 44
—, s. M. Shirai
—, s. K. Tamaki
Tanaka, S. u. a. s. S. Fujii
Tanford, C. s. J. G. Buzzell

Tani, H. u. a. s. H. Yuki
Tank, F. s. A. Giger
Tarasova, Z. u. a. s. B. Dogadkin
Taub, H. s. J. Millman
Täufel, K., G. Feldmann u. W. Panzer, Pektingelierung u. Dehydratation. **R. 151,** 169
Teas, H. J. u. R. S. Bandurski, Kautschuk-Synthese, enzymat. **R. 150,** 182
Teeter, H. M., E. J. Dufek, C. B. Coleman u. a., Fettalkohole, Reaktionen v. ungesättigten —. **R. 151,** 94
Tekman, S. s. Z. Stary
van den Tempel, M. u. a. s. J. van Alphen
Tepe, W. u. E. Leidenfrost, Bodenleistung mit Ionenaustauschern, Bestimmg. **R. 152,** 94
Terres, E. u. G. Morlock, Gleitlagerschmierung, Stand der Theorie. **R. 151,** 190
—, G. Morlock u. K. H. Völker, Schmieröle im Gleitlager. **R. 151,** 190
Tesser, K. s. H. J. Gollmick
Teszler, O. u. H. A. Rutherford, Kernstrahlung auf faserförmiges Material, Einwirkg. **R. 151,** 95
Težak, B. s. B. Černicki
Težak, B. u. a. s. E. Matijevic
— u. a. s. M. Mirnik
Težak, S. u. a. s. V. Stubičan
Theorell, H., Enzyme, Wirkungsweise oxydierender —. **R. 151,** 165.
Thiele, H. u. K. Hallich, Gele, Kapillarstrukturen in ionotropen —. **O. 151,** 1
— u. L. Langmaack, Symplexionotropie. **R. 152,** 157
Thomas, Ch. A. jr., Desoxyribonukleinsäure, enzymat. Abbau. **R. 150,** 172
— u. P. Doty, Desoxyribonukleinsäure, milder Säureabbau. **R. 150,** 172
Thomas, J. W., Aerosolteilchen, Größenbestimmg. **R. 150,** 165
Thomas, T. L. u. a. s. D. W. Breck
Thomas, G., Polymere, Verzweigung. **R. 151,** 94
Thornley, G. H., Schmieröle u. Additive. **R. 151,** 96
Throssell, J. J., S. P. Sood, M. Szwarc u. a., Styrol, Polymerisation durch Trifluoressigsäure. **R. 151,** 174
Tillmann, P. s. Ph. Laufenberg
Timasheff, S. N. s. R. Townend
—, Trypsin, elektrophoret. Heterogenität. **R. 150,** 91
Tinoco, I. jr. u. P. A. Lyons, Rinderserumalbumin, Diffusion v. isoionischen, salzfreiem —. **R. 151,** 168
—, s. L. A. Siegel
Tobolsky, A. V. u. E. Catsiff, Polyisobutylen, viskoelastische Eigenschaften. **R. 151,** 181
— u. a. s. E. Catsiff
—, s. J. A. Offenbach
Todd, A. Nucleinsäuren. **R. 150,** 171
Tödt, F. s. K. Damaschke
Tom, D. H. E., Kautschuk, Reaktion von natürlichem —. **R. 150,** 184
Tombs, M. P. s. A. G. Ogston
Toor, H. L., Viskoses Fließen, Energiegleichung. **R. 150,** 162
Torkar, K. u. H. Weitzer, Ferromagnet. Suspensionen, Diffusionsuntersuchungen. **R. 151,** 189
Toussaint, H. E. s. W. Scheele
Townend, R. u. S. N. Timasheff, $\beta$-Lactoglobulin, $p_H$-Abhängigkeit der Assoziation. **R. 151,** 172
Trautmann, R., Ultrazentrifugierung, neue Arbeits- u. Auswertungstechnik. **R. 151,** 93
Trementozzi, Q. A. s. L. L. Contois
Trendle, W. O. s. J. R. Maher
Trkula, D. u. a. s. A. Buzzell
Tsuda, Y. u. S. Mukoyama, Zellulose, Verteilg. nicht gestreckter Anordnungen in nativer —. **R. 152,** 87
Tsugita, A. u. a. s. S. Akabori
Tsuyuki, E., H. Tsuyuki u. M. A. Stahmann, Poly-D-Lysin, Synthese u. enzymat. Hydrolyse. **R. 150,** 176
Tsuyuki, H. u. a. s. E. Tsuyuki
Tufts, B. J. s. J. P. Lodge
Tutorskij, I. u. a. s. B. Dogadkin
Tuttle, A. H., Substanz im menschl. Serum, die mit Hämoglobin, reagiert. **R. 150,** 163
Tuve, R. L. u. H. B. Peterson, Schaumlöschfeuermittel. **R. 151,** 87
Tyler, T. L. u. a. s. J. A. Browning
Tyron, M. u. a. s. L. A. Wall

Uchida, M. u. H. Nagao, Kopolymerisation v. Acrylnitril und Styrol, Emulgatorwirkg. **R. 152,** 89
Ueberreiter, K. s. H. J. Orthmann
Ulmann, M., Stärkekorn, chem. Natur der Hülle eines gequollenen —. **O. 150,** 128
Uphaus, R. A. u. a. s. H. L. Crespi
Urban, R. s. H. Reznik
Uriel, J. u. a. s. J. M. Fine

Vanderhoff, J. W., J. F. Vitkuske, E. B. Bradford u. a. Latices einheitlicher Teilchengröße, Herstellung. **R. 150,** 183
Varahamurti, M. K. u. a. s. D. Jerchel
Veis, A. u. S. J. Katz, Kollagen, Einfluß v. wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Ammoniak. **R. 151,** 91
Veith, H. Hochpolymere Isolierstoffe, Eigenschaften d. Sorptionswassers. **O. 152,** 36
Veith, H., Papier, therm. Stabilität v. — im Vakuum **O. 150,** 14
Vendrely, C. s. R. Vendrely
Vendrely, R., C. Palmade u. C. Vendrely, Desoxyribonukleinsäure aus Bakterien, Extraktion. **R. 151,** 167
Vendrely, R. u. a. s. T. Akaki
Venet, A. M. s. J. Pouradier
Vidan, M. u. a. s. P. Bogdanović
Vinograd, J. R. u. a. s. J. Bello
Viswanatha, T. u. I. E. Liener, Trypsin, Inhibierung. **R. 150,** 90
Viswanatha, T. s. I. E. Liener
Vitkuske, J. F. u. a. s. J. W. Vanderhoff
Vodden, H. A. u. a. s. S. Baxter
Voelkel, A., Zellgrenzflächenpermeabilität, Beeinflussung durch eine blutzuckersenkende Substanz. **R. 151,** 80
Vogel, H. U. von, Chemiker-Kalender. **B. 150,** 86
Vogel, H. U. von, W. Bubam u. N. Nahme, Chemiker-Kalender. **B. 152,** 78
Vogel, R., Diamant als neues Schleif- u. Poliermittel. **R. 151,** 188
Vogt, H. s. K. W. Rosenmund
Voigt, W., Hochpolymere, Charakterisierung d. mechan. Verhaltens. **R. 151,** 176
Völker, K. H. u. a. s. E. Terres
Volman, D. H. u. a. s. F. A. Bettelheim
Voorn, M. J., Komplex-Coacervation, IV. Vierkomponenten-Systeme. V. Verteilung der Salze. **R. 151,** 76
Vrbaski, T. s. H. Ivekovic

Wahl, B. s. G.-M. Schwab
Wall, F. T. u. A. Beresniewicz, Nylon mit wäßrigen Salzsäurelösungen. elektrolyt. Wechselwirkg. **R. 150,** 186
Wall, F. T. u. J. Berkowitz, Poisson-Boltzmann-Gleichung, Numerische Lösg. **R. 152,** 154
Wall, L. A., R. Harvey u. M. Tyron, Styrol- u. $\alpha$-Deuterostyrolpolymere, oxydativer Abbau. **R. 151,** 92

Waller, J. P. u. a. s. R. A. Boissonnas
Walz, H. s. K. E. Slevogt
Wandoll, P. J., J. Rotblat, E. D. Wills u. a., Ionisierende Strahlen, Wirkg. auf Serum-Komplement u. Enzyme. **R. 150,** 162
Wartenberg, A., Hefezellen I bis II, Kataphoreseversuche. **R. 151,** 164
Wartenberg, A., Plasmaquellung gymnoplast. Pflanzenzellen, Kataphorese. **R. 151,** 81
Wassermann, G., Werkstoffe auf Aluminiumbasis, pulvermetallurgisch hergestellte —. **R. 150,** 189
Watelle, G., Flockung eines Soles. **R. 151,** 84
Watkins, J. M., Polymethyl-Methacrylat, elastische „Nachgiebigkeit". **R. 150,** 175
Watson, B. S. u. a. s. N. R. S. Hollies
Watson, W. F. s. D. J. Angier
Watson, W. F. u. a. s. J. P. Berry
Watzke, E. u. a. s. J. Barollier
Weaver, J. W., E. Klein, B. G. Webre u. a., Zellulose-Natriumhydroxyd-Wasser, Umsetzung von Baumwollzellulose mit Akrylnitril. **R. 150,** 186
Webb, J. M., Ribonukleinsäure in Geweben u. Mikroorganismen, Bestimmung. **R. 150,** 178
Webber, R. V. u. a. s. W. Hahn
Webre, B. G. u. a. s. J. W. Weaver
Weil, J. K. u. A. J. Stirton, Fettsäuren, α-sulfonierte, kritische Mizellbildungskonzentrationen. **R. 150,** 89
Weiser, R. s. M. Pöhm
Weiss, A. u. a. s. U. Hofmann
Weiss, J. u. a. s. G. Scholes
Weiss, W., Glas-Metall-Verschmelzungen. **R. 151,** 184
Weitzer, H. s. K. Torkar
Weller, A. u. a. s. K. Breitschwerdt
Welte, E., Huminsäure. **R. 150,** 95
Wenk, P., Metalle mit Ultraschall, Oberflächenbearbeitung. **R. 151,** 186
Wenning, H., Perlpolymerisation, Mechanismus der dreiphasigen Emulgierung. **R. 150,** 88
Wente, A., Fasern, besonders dünne thermoplast. —. **R. 150,** 95
Werner, M. s. G. Kröner
Wesslau, H., Niederdruckpolyäthylene, Molekulargewichtsverteilung. **R. 151,** 89
Westlund, L. E. s. H. G. Boman
Wheeler, C. M. u. a. s. H. Scholes
Wiegmann, J. u. C.-H. Horte, Kaolinit, exotherme Reaktion. **R. 150,** 187
Wieme, R. J., Elektrophoresediagramme, Verstärker f. elektr. Photometer zur Ermöglichung d. Auswertung. **R. 150,** 92
Wilbrandt, W., S. Frei u. Th. Rosenberg, Erythrozyte, Membran, Kinetik des Glukosetransportes. **R. 151,** 82
Wildman, S. G. u. a. s. A. Siegel
Willems, I. s. J. Willems
Willems, J. u. I. Willems, Polyäthylen, orientiertes Wachstum v. Paraffinwachskristallen auf Sphäroliten. **R. 150,** 181
Willert, F. s. I. Liebscher
Williams, H. L. s. R. J. Orr
Williams, J. L. R., J. v. d. Berghe, W. J. Dulmage u. a., Polystyrol, kristallisierbar. **R. 151,** 174
Williams, J. W. u. a. s. R. L. Baldwin
Williams, J. W. u. a. s. F. Daniels
Williams, K. u. a. s. K. S. Dodgson
Williams, M. L. u. J. D. Ferry, Polymethylmethacrylat, dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 151,** 180
Williams, R. C. u. K. M. Smith, Insektenvirus, kristallisierbar. **R. 152,** 155
Williamson, M. B. u. J. M. Passmann, Pepsin, Aminosäurenfolge am N-Terminus. **R. 150,** 168
Wills, E. D. u. a. s. P. J. Wandoll
Wiloth, F. u. W. Dietrich, ε-Caprolactam-Polymerisation, Mechanismus u. die Kinetik. **R. 151,** 176
Wilson, A. u. a. s. M. B. Epstein
Winterstein, H. s. H. Keßler
Wippler, C., Lichtstreuung durch makromolekulare Lösg., theoret. Untersuchg. d. Einflusses eines elektr. Feldes auf d. Orientierung. I. II. III. **R. 150,** 161
Woermann, D., K. F. Bonhoeffer u. K. Helfferich, Kationenaustauscher, Kalium-Ionen. **R. 150,** 93
Woese, C. R., Hitze-Inaktivierung, — v. Virus-Hämagglutinin. **R. 150,** 87
Woessner, R. H. s. R. Gunn
Wolf, G., Rundfilterpapierchromatographie. **R. 150,** 179
Wolf, W. J. u. D. R. Briggs, Sojabohnen-Proteine, Einfluß v. Neutralsalzen auf die Extraktion. **R. 150,** 168
Wolff, A. R. s. R. A. Resnik
Wolff, G. s. K. Heyns
Wolff, G. H. u. S. Fallab, Ovalbuminfraktion, Komplexbildungsvermögen. **R. 151,** 170
Wolff, R., Sedimentation v. Pulvern in Flüssigkt., Geschwindigkt. **O. 150,** 71
Wolfrom, M. L., J. H. Frazer, L. P. Kuhn u. a., Nitrozellulose, therm. Abbau. **R. 151,** 173
Wong, J. B., W. E. Rang u. H. T. Johnstone, Aerosolteilchen, Abscheidung. **R. 151,** 166
Woo, H. K., J. H. Dusenbury u. J. H. Dillon, Zellulosefasern, Reaktion v. Formaldehyd, I. Geschwindigkeit u. Mechanismus der Reaktion, II. Mechanisches Verhalten. **R. 151,** 95
Woodcock, K. E. u. a. s. W. M. Jakobi
Woodin, A. M., Federkeratin-Monomere. **R. 150,** 167
Woods, E. F. s. J. O'Donnell
Woolley, D. W. s. S. G. A. Alivisatos
Wormall, A. u. a. s. P. J. Wandoll
Wooshmann, H., Ciliate u. Flagellate. **R. 151,** 80
Wrischer, M. u. a. s. V. Stubičan
Wu, J.-H. u. a. s. B. Commoner
Wuhrer, J., G. Radermacher u. W. Lahl, Kalk, Einfluß verschiedener Gase auf die Zersetzung. **R. 151,** 185
Würstlin, F., Hochpolymere, Deutung d. äußeren Weichmachung. **O. 152,** 31

Yamaguchi, Sh., Klebemittel, thermales Verhalten. **W. K. 151,** 73
Yamaguchi, S. u. T. Takeuchi, Katalysatorteilchen, Oberflächenzustände. **O. 150,** 69
Yanari, S., Dipeptide, Reaktion v. Ninhydrin. **R. 150,** 180
Yasnoff, D. S. u. a. s. E. L. Hess
Yawataya, T., s. Y. Oda
Yeh, S. J. s. H. L. Frisch
York, W. C. u. a. s. L. Osipow
Yoshihashi, H. s. H. Shiio
Young, C. A. u. a. s. F. B. Hill
Yudelson, J. u. B. Rabinovich, Gele, Lichtstreuungsverhalten v. dreidimensional vernetzten —. **R. 151,** 88
Yuki, H., S. Sakakibara u. H. Tani, Polypeptide, I. Synthesen v. linearen amphoteren —, II. Synthese reversibel kontrahierbaren —. synthet. amphotere —. **R. 151,** 176

Zabolotskaja, E. V., I. G. Soboljeva u. a., Emulsionspolymerisation, Untersuchg. **R. 152,** 159
Zankl, G. u. a. s. A. Zinke
Zapas, L. J. u. a. s. F. E. Helders
Zapp, F., Porzellan, Wirkung transparent u. opak schmelzender Feldspäte. **R. 151,** 185

Zerebkov, S. K. u. a. s. B. V. Derjagin
Ziegler, G. s. H. E. Schwiete
Ziifle, M. u. a. s. J. J. Creely
Zimmermann, H. u. G. Scheibe, Pseudoisocyanin, Lichtabsorption d. reversibel polymeren Form. **R. 150,** 89
Zimmermann, R., Papierelektrophorese, Trennung v. Allantoin, Allantoinsäure, Harnstoff u. Glyoxylsäure. **R. 150,** 180
Zinke, A., R. Ott u. a., Phenol-Formaldehyd-Harze, Härtungsprozeß, XXVII. Mitt. **R. 151,** 179
Zittle, Ch. A., α-Lactalbumin, Löslichkeits-Transformation. **R. 151,** 170
Zittle, Ch. A. u. E. S. Della, Lactoglobulin-Lösungen, Viskosität u. Undurchsichtigkeit. **R. 152,** 87
Zubay, G. s. P. Doty
Zuber, H. s. J. M. Denucé

# Sach-Register

## zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 150, 151 und 152 (1957)

**O.** = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftliche Kurzberichte, **W.T.S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate, **Berichtig.** = Berichtigung

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**150, 151** oder **152**) an, die zweite die Seitenzahl

Abbau v. Molekülen durch Ultraschallwellen. VII. Einfluß v. Viskosität u. Oberflächenspannung, Jellinek. **R. 152,** 79
Ablaufen einer Flüssigkeit v. Oberflächen mit verschied. Unebenheit, Bikerman. **R. 152,** 82
Absolut-Viskosimeter des Couette-Typs, Peter u. Sliwka. **R. 150,** 177
Achillessehne, Quellungskapazität, Banfield. **R. 151,** 80
Acroleine, polymere, IV. Mitt. Acetalen, Schulz, Fauth u. a. **R. 151,** 175
Adenosin-5′-Triphosphat und zugehörige 5′-Ribonukleotide, Ultraviolett-Absorptionsspektren, Bock u. Ling. **R. 150,** 169
Adenosin-Polyphosphate, $^{32}P$ markiert, Löwenstein. **R. 151,** 174
Adhäsion, Anwendg. d. Theorie d. absolut. Geschwindigkeit, Hatfield u. Rathmann. **R. 150,** 87
Adhäsions-Phänomene, Houwink. **O. 151,** 143
Adsorption, selektive polare, Dintenfass. **W. K. 151,** 154
— an Grenzflächen zw. flüssigen Phasen, Thermodynamik. I. II, Ohlenbusch. **R. 150,** 165
— v. Waschmitteln an Baumwolle, Boyd u. Bernstein. **R. 151,** 191
Aerosol O. T., Oberflächenspanng., Roy. **O. 150,** 49
Aerosole u. Niederschläge, $p_H$-Werte, Cauer, **R. 152,** 157
—, Stufenkonimeter zur Untersuchung, Georgii. **R. 151,** 166
—, systematische Aufladung, Gunn u. Woessner. **R. 151,** 166
Aerosolteilchen, Abscheidung, Wong, Rang u. a. **R. 151,** 166
—, Größenbestimmg., Thomas. **R. 150,** 165
—, Untersuchg. über das Wachstum, Orr, Hurd u. a. **R. 152,** 157
Agar-Agar, Klärung, Femberg. **R. 151,** 166
Aktivkohle, Adsorption u. Oberflächenbestimmung, Bobleter u. Gruber, **O. 151,** 116
Albumin, Methode zur Abtrennung, Korner u. Debro. **R. 151,** 168
Alginsäure, chem. Natur, Schulzen. **R. 150,** 170
Alkali- u. Erdalkali-Phenylstearate in Benzol, Honig u. Singleterry. **R. 151,** 88
Alkaloide, polarograph. Erforschg., Lovreček u. Jukič-Markusič. **R. 152,** 156
Alkylamine, Schmidt u. Bauriedl. **R. 150,** 179
Alkylpolyäthylenoxyde, elektronenmikroskop. Untersuchg. gefriergetrocknet. Lösg., Kehren u. Rösch. **R. 150,** 96
Alkylsulfatlösungen, partielle Molvolumina, Hutchinson u. Mosher. **R. 152,** 84
Alloxan mit Glutathion und Protein, Reaktion, Resnik u. Wolff. **R. 151,** 171
α-Chymotrypsin, Wirkungszentrum d. Inhibitioren, Hartley. **R. 150,** 166
α-Lactalbumin, Löslichkeits-Transformation, Zittle **R. 151,** 170
α- und β-Eleostearate, Reaktionen v. Acrylnitril u. Fumarsäuredinitril, Hoffmann, O'Connor u. a. **R. 151,** 94
Aluminatlauge-Äthanol, System. I. u. II., Ivekovič u. Bačič. **R. 152,** 154
Aluminium, chem. Glänzen, Spindler. **R. 151,** 188
Aluminiumblöcke u. ihre Beeinflussung, Gußtextur, Roth u. Schippers. **R. 150,** 189
Aluminiumhydrat, Fällung bei Gegenwart einiger höherer Alkohole u. Stärke, Ivekovic u. Vrbaski. **R. 150,** 88
Aluminiumhydroxyd, Kinetik d. Bildung, Bogdanović, Maičić u. a. **R. 152,** 8
Aluminiumhydroxydgel, Kleinwinkelröntgenstreuung, Schmidt, Krogh-Moe u. a. **R. 152,** 85
Aminosäuren, qualitative Vorbestimmung, Menke. **R. 151,** 178
—, stagoskopische Untersuchungen über die Rhythmik, Solé. **O. 151,** 126
—, Trennung, Denucé u. Zuber. **R. 151,** 179
Amyloid, Kongorotfärbung, Missmahl. **R. 152,** 91
Amylose, Lichtstreuungsuntersuchung d. Retrogradierung, Foster u. Sterman. **R. 150,** 174
Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit, Heckmann. **R. 152,** 157
Antigen-Antikörper-Reaktion, kalorimetr. Bestimmg. d. Wärmetönung, Steiner u. Kitzinger. **R. 150,** 178
—, Kinetik, Cann u. Clark. **R. 150,** 162
Antike Gläser, mikroskop. Untersuchungen, Koch. **O. 150,** 140
Antikörper, Wechselwirkg. mit optisch isomeren Haptenen, Karush. **R. 152,** 81
Antischaummittel, Einfluß auf oberflächenplastische Lösungen, Ross u. Butler. **R. 151,** 86
—, Oberflächenuntersuchung, Hawke u. Alexander. **R. 152,** 82
Anziehungskräfte zw. Molekülen gelöst. Stoffe u. d. Lösungsmittels, Präzisionsdichtemessg, Sippel. **O. 150,** 52
Apurinsäuren aus Desoxyribonukleinsäurefraktionen, Hodes u. Chargaff. **R. 151,** 170

ASTM Standards on Textile Materials. **B. 151,** 162
Äthylenoxydpolymerisation, Mechanismus, Bobleter. **R. 151,** 176

**B**akterien-Desoxyribonukleinsäure, „in vivo", Norman u. Rowen. **R. 151,** 81
Bakteriophage T 4.38, Einfluß v. L-Tryptophan auf die thermische Stabilität, Cheng. **R. 151,** 81
Baumwolle, Akrylnitril behandelte —, Auswirkg. einer alkalischen Hydrolyse, Mazzeno, Reinhardt u. a. **R. 150,** 94
— mit $\beta$-Propiolakton behandelt, Nott u. Grant. **R. 150,** 95
—, Bremsung des Kationenaustausches, Hannan. **R. 151,** 182
—, phys. Eigenschaften chem. veredelter —, McDonald, Couturier Humphreys u. a. **R. 150,** 94
—, Flammschutzmittel, Frick, Reid u. a. **R. 150,** 186
Baumwollfaser, übermikroskopische Darstellung, Seeliger. **R. 150,** 185
Baumwollfasern, Betrag der Kristallorientierung, Creely, Segal u. a. **R. 151,** 95
—, Bestimmung v. Hydratwasser, Ayer. **R. 151,** 182
Baumwollgewebe, Cyanoäthylierung, Greathouse, Janssen u. a. **R. 150,** 95
—, Wiederaufziehen v. Schmutz, ASTM. **B. 151,** 75
Beckmann-DU-Spektralphotometer, Hochtemperatur-Einrichtung, Sundheim u. Greenberg. **R. 150,** 178
Begasung v. Flüssigkeiten, Siemes u. Borchers. **R. 152,** 95
Bentonite, Eigenschaften der Kieselsäure, Stubičan, Težak u. a. **O. 151,** 33
— u. Kaoline, dielelektr. Messg., Spauszus., **O. 152,** 121
Bernsteinsäure-Dehydrogenase, Schutz der Thiolgruppen, Stoppani u. Brignone. **R. 150,** 88
$\beta$-Indolylessigsäure, Redoxpotentiale oxydat. Inaktivierung, Rummeni. **R. 151,** 81
$\beta$-Lactoglobulin, $p_H$-Abhängigkeit der Assoziation, Townend u. Timasheff. **R. 151,** 172
—, Untersuchung der Trypsinwirkg., Labeyrie. **R. 151,** 90
$\beta$-Lactoglobuline aus Kuhmilch, Kristallstruktur, Green, North u. a. **R. 150,** 174
Beton, Verhalten v. synth. Mineralfasern, Budnikow u. Gorjajnow. **R. 150,** 95
Betriebsviskosimeter, kritische Betrachtungen, Jogwich. **R. 151,** 187
Bewegungsgleichung eines kugelförmigen Teilchens in einem Zentrifugalfeld, Narshimham. **R. 151,** 76
Bimolekulare Reaktion, Beziehg. zw. Diffusionskoeffizient u. Geschwindigkeitskonstante, Schulz. **R. 150,** 87
Biochemie, Baldwin. **B. 152,** 79
Blasengröße, Chang, Schoen u. a. **R. 151,** 87
Blatt-Protein, Byers, Fairclough u. a. **R. 150,** 95
Bleinitratlösung/Natronlauge, System, morpholog. Analyse d. Bodenkörper, Kohlschütter u. Hierse. **O. 152,** 126
Blei(II)-oxyd mit Wasser, Umsetzung, Kohlschütter u. Buss. **O. 151,** 136
Blepharisma undulans, ungeschlechtliche u. Konjugationsstadien, Seshachar u. Padmavathi. **R. 151,** 79
Blutserum, Wechselwirkg., Jameson u. Barnet. **O. 150,** 1
Blutserumproteine, Mikroheterogenität, Giri. **R. 151,** 178
Bodenleistung mit Ionenaustauschern, Bestimmg., Tepe u. Leidenfrost. **R. 152,** 94
Boltzmannsches Energieverteilungsgesetz, Guggenheim. **B. 151,** 158
Bombyx-Seidenfibroin, Aminosäuren-Reihenfolge., Lucas, Shaw u. a. **R. 151,** 168
Bordeaux-Mischung als Emulgatoren, Mukerjee u. Srivastava. **O. 150,** 148
Brechungsindexmessungen im nahen Infrarot, Carlan u. Paul. **R. 151,** 93

**C** s. auch **Z**
Calciumcarbonat als heller Verstärkerfüllstoff in Naturkautschuk u. Butylkautschuk, Heuse. **R. 150,** 185
$\varepsilon$-Caprolactam-Polymerisation, Mechanismus u. die Kinetik, Wiloth u. Dietrich. **R. 151,** 176
Carboxymethylcellulose, Schurz u. Streitzig. **R. 151,** 91
— an Textilfasern, Grenzflächenverh., Stawitz, Klaus u. a. **O. 150,** 39
Carboxymethyl-Proteine, Korman u. Clarke. **R. 150,** 171
Carboxymethylzellulose, Rheologie des Natriumsalzes, De Butts, Hudy u. a. **R. 152,** 86
Casein, Einfluß verdünnter $H_2O_2$-Lösungen, Luck. **R. 150,** 89
Cellafilter, in verschied. Quellungsmitteln, Struktur, Spandau u. Kurz. **O. 150,** 109. **Berichtig. 152,** 96
Cellulose, Kinetik der Sorption und Desorption v. Wasser, Newns. **R. 151,** 83
Chemie. Eine Einführung, Pauling. **B. 150,** 158
—, pharmazeut. u. medizinisch, Rosenmund u. Vogt. **B. 152,** 152
Chemiker-Kalender, v. Vogel. **B. 150,** 86
—, van Vogel, Bubam u. a. **B. 152,** 78
Chemische Technik, physikal. Chemie als Einführung, Fuchs. **B. 152,** 79
Chemisorption, Kinetik, Meller. **R. 151,** 83
Chlorierung v. Polyvinylacetat u. von Polymethacrylsäuremethylester, Hahn u. Grafmüller. **R. 151,** 175
Cholinesterase, spektralphotometr. Schnellbestimmung, Tabachnik. **R. 150,** 173
Ciliate u. Flagellate, Wooshmann. **R. 151,** 80
Copolymerisate aus Butadien und Vinylpyridin, Gumlich. **R. 151,** 180
Couette-Meßeinrichtung mit aufgerauhten Zylindern, Fincke u. Heinz. **W. K. 152,** 148
$Cu(OH)_2$-Alkali-Biuret-Komplexlösungen, zelluloselösend, Jayme u. Lang. **O. 150,** 5
Cyanophyceen, Fluoreszenz- u. elektronenmikroskop. Beobachtungen, Drawert u. Metzner. **R. 151,** 80

**D**eckschichten auf Aluminium, anodisch, Sekundärstruktur, Skulikidis, Papathanasiu u. a. **O. 150,** 54
Deformation u. Stärke v. Metall-Klebemitteln, Gillespie u. Sir Rideal. **R. 152,** 159
Dentin u. Ochsenhaut-Kollagen, Angreifbarkeit einiger Aminogruppen, Solomons u. Irving. **R. 150,** 178
Desoxypentose-Nukleinsäure, Ultramikro-Bestimmung, Keck. **R. 151,** 177
Desoxyribonuklease, Multi-Membran-Elektrodekantierung, Isolierung u. Reinigung, Polson. **R. 151,** 90
Desoxyribonukleat, dynamische mechanische Eigenschaften konzentrierter Lösungen, Helder, Ferry u. a. **R. 151,** 171
Desoxyribonukleinsäure aus Bakterien, Extraktion, Vendrely u. Palmade. **R. 151,** 167
—, enzymat. Abbau, Reichmann. **R. 151,** 167
—, enzymat. Abbau, Thomas. **R. 150,** 172
—, Konstanz des Phosphors, Healy, Siminovitch u. a. **R. 150,** 163

Desoxyribonukleinsäure, quantitative Infrarot-Spektroskopie, Schwarz, Childs u. a. **R. 150,** 170
Desoxyribonukleinsäure, milder Säureabbau, Thomas u. Doty. **R. 150,** 172
—, Sedimentation, Shooter u. Butler. **R. 150,** 173
Desoxyzucker, papierchromatischer Nachweis, Pöhm u. Weiser. **R. 151,** 179
Dextrane, immunochem. Untersuchungen, Allen u. Kabat, **R. 150,** 87
Dialyse, fraktioniert, Craig. **R. 150,** 92
Diamant als neues Schleif- u. Poliermittel, Vogel. **R. 151,** 188
Diatomeen-Permeabilität, spezifisch, Follmann. **R. 150,** 88
Diffusion u. Gelbildg. bei Polyadditionen, Theorie d. Viskosität-Umsatz-Kurve, Gordon u. Roe. **R. 150,** 166
—, Molekulartheorie, Schrüfer. **O. 150,** 34
Diffusions-Platten aus Agar, Rondle u. Carman. **R. 151,** 81
Dinitrophenyl-NH(e)-Insulin, Li. **R. 151,** 167
Dipeptide, Reaktion v. Ninhydrin, Yanari. **R. 150,** 180
Diphosphopyridinnukleotid, Chemie u. Eigenschaften des 3-Acetylpyridin-analogon, Kaplan u. Ciotti. **R. 150,** 164
Diphosphopyridin-Nukleotide, Einfluß v. Wasserstoffperoxyd u. Kupfer-II, Burton u. Lamborg. **R. 150,** 164
Dipolmoment durch Messg. der Dielektrizitätskonstante, Bestimmg. des molekularen elektr. —, Slevogt u. Waltz. **B. 150,** 159
Dispergierte Partikel durch Strahlung, Erwärmung, Sleicher u. Churchill. **R. 151,** 162
Disulfide mit Natriumsulfit, Reaktion, McPhee. **R. 150,** 87
DNS, Wechselwirkungsuntersuchungen, Lawley. **R. 150,** 174
Dodecylpolyglykoläther, Stauff u. Rasper. **O. 151,** 148
„Donator-Acceptor"-Komplexbildung, Evans. **R. 150,** 175
Doppelschicht auf einer Quecksilber-Oberfläche, Polymethacrylsäure u. Polysin, Miller u. Graham. **R. 151,** 165
Dünnschliffverfahren, elektronenopt. Untersuchung v. Korngrenzen, Görlich u. Goossens. **R. 151,** 189
Dynaktive Flüssigkeitspartner, einseitige Vereinnahmung v. Aufbausubstanz, Wachstum u. Teilung, Jebsen-Marwedel. **O. 150,** 137. **Berichtigung: 151,** 192

Edelmetalle, Elektro-Chromatographie, Majumdar u. Chrakrabartty. **R. 151,** 178
Eialbumin, adiabatische Kompressibilität, Miyahara. **R. 152,** 88
Einzelzellen, Membranpotentiale, Schaefer u. Schanne. **R. 151,** 79
Eisenmyoglobin u. Wasserstoffperoxyd, kinetische Untersuchg., George u. Irvine. **R. 152,** 155
Eisenwerkstoffe zur Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop, Lösungsätzung, Goossens u. Görlich. **R. 151,** 186
Eiweißkörper, Einwirkg. anionaktiver Substanz, Jerchel, Becker u. a. **R. 151,** 167
Elastizität, Platizität u. Struktur d. Materie, Houwink. **B. 152,** 153
Elektr. Organ, elektropolare Farbstoffe, Keller. **R. 151,** 79
Elektrokinetische Daten, Methode zur Beschreibung, O'Connor. **R. 151,** 77
Elektromagnet. Wellenleiter u. Hohlräume, Goubeau, Honerjäger u. a. **B. 150,** 84
Elektromikroskopie, Abtastelektrometer, Bahr, Carlsson u. a. **R. 151,** 93
Elektronen- u. Lichtmikroskopie, Folienabdruckverfahren, Kellenberger, Huber u. a. **R. 150,** 177
Elektronenmikroskop, Graphitierung, Mackowsky u. Nemetschek. **R. 150,** 179
— mit permanentmagnetischen Elektronenlinsen, v. Borries, Johann u. a. **R. 151,** 176
Elektronenmikroskopie, neues Einbettungsmedium, Glaubert. **R. 151,** 177
Elektronenphysik, Ionenphysik u. Übermikroskopie, Tabellen, Ardenne, v. **B. 150,** 86
Elektrophorese, kombinierte opt. Methode aus Interferometrie u. Phasenplatten-Verfahren, Moore u. Opperman. **R. 151,** 178
—, PVC-Papier als Trägermaterial, Stegemann. **R. 151,** 93
Elektrophoresediagramme, Verstärker f. elektr. Photometer zur Ermöglichg. d. Auswertg, Wieme. **R. 150,** 92
Elektrophoretische Messungen, Reproduzierbarkeit, Moore. **R. 151,** 177
Emulgatore, Einfluß der Erhitzung auf die Löslichkeit, Benerito u. Singleton. **R. 151,** 85
Emulsion, Hochdruck-Düsenspritzung, Sata, Sasaki u. a. **O. 152,** 143
Emulsionspolymerisation, Untersuchg., Zabolotskaja, Soboljeva u. a. **R. 152,** 159
Entmischungsvorgänge, Brechungsindex als Indikator, Buthenuth u. Jenckel. **R. 150,** 176
Enzymat. Synthese eines neuen Dinukleotides, Alivisatos u. Woolley. **R. 150,** 87
Enzyme, Verfahren für die zytochemische Untersuchung, Bell. **R. 150,** 177
—, Wirkungsweise oxydierender —, Theorell. **R. 151,** 165
Enzymkatalysierte Reaktionen, Geschwindigkeitsgesetze, King u. Altman. **R. 151,** 82
Enzym-Katalyse, ungewöhnliche Folgerungen aus bestimmten Mechanismen, King. **R. 151,** 82
Enzymreaktionen, Berechnung d. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Greenstein. **R. 150,** 162
Enzym-Systeme, Urease, Einfluß v. Kohlenstoffisotopen, Rabinowitz, Sall u. a. **R. 150,** 171
Epoxyfettsäureester-Weichmacher, Greenspan u. Gall. **R. 151,** 179
Erstarrungspunktdiagramme, 2-Aminopyridin mit gesättigt. u. ungesättigt. langkett. Fettsäuren, Mod u. Skau. **R. 150,** 86
Erythrocyten-Schatten, Stein. **R. 151,** 79
Erythrozyte, Membran, Kinetik des Glukosetransports, Wilbrandt, Frei u. a. **R. 151,** 82
Esterasen, chem. Struktur, Oosterbaan, Jansz u. a. **R. 150,** 173
Experimental Physical Chem., Daniels, Mathews u. a. **B. 150,** 160
Experimentelle Zellenforschung, Küster u. Küster-Winkelmann. **B. 151,** 161

Fadenförmige Partikel in einem Dichtegradienten, Zentrifugierung, Mundry u. Schneider. **R. 150,** 172
Fällungsprozesse, Methorik, Fällung schlecht löslicher Metallfluoride, Černicki u. Težak. **R. 152,** 84
Fasern, Beständigkeit v. tierischen — gegen Säureangriff, Menkart u. Detenbeck. **R. 150,** 185
—, besonders dünne thermoplast. —, Wente. **R. 150,** 95
—, elektrostatische Aufladung, theoret. Gesichtspunkte, Hersh u. Montgomery. **R. 151,** 182
—, elektrostatische Aufladung, Levy u. Dillon. **R. 151,** 182

Fasern, Fäden u. Garne, Bestimmung der Reißlast, Juilfs. **R. 152,** 94
— aus synthetischen Polymeren, Hill. **B. 150,** 159
— aus synthetischen Hochpolymeren. Fachkonferenz d. Jahrestag. d. Deutsch. Akademie d. Wissenschaften. **B. 152,** 77
Faserfilter, Landt. **R. 151,** 86
—, Filtrierung v. Aerosolen, Gillespie. **R. 151,** 86
Faserpräparate für die vergleichende röntgenographische Messung des kristallinen Anteiles, Herstellung, Kratky u. Krausz. **O. 151,** 14
Faserstoffe, Einfluß der Kristallitbreite auf die Form der Langperioden-Interferenzen bei vollsynthet. —, Rothe, W. K. **151,** 155
—, Einwirkg. höherer Temperaturen, Agster, **R. 151,** 95
Faserstoffdiagramme, hypothesenfreie Analyse axialsymmetrischer —, Bonart. **O. 152,** 57
Federkeratin-Monomere, Woodin. **R. 150,** 167
Feinstaubmessung, Hasenclever. **R. 151,** 166
Feinstmahlung, Röttig. **R. 150,** 96
Ferritin, I. Labilität des Eisens u. Proteinflockung, Bénézech u. Magnan de Bornier. **R. 150,** 174
Ferroelektrika, Sachse. **B. 151,** 159
Ferromagnet. Suspensionen, Diffusionsuntersuchungen, Torkar u. Weitzer. **R. 151,** 189
Ferulasäure, $^{14}C$-markierte, Reznik u. Urban. **R. 151,** 163
Festkörper als Emulgatoren, Mukerjee u. Srivastava. **O. 150,** 144
Fettalkohole, Reaktionen v. ungesättigten —, Teeter, Dufek u. a. **R. 151,** 94
Fettsäureester v. Saccharose, Osipow, Snell u. a. **R. 151,** 96
— v. Saccharose, Oberflächenaktivität, Osipow, Snell u. a. **R. 151,** 96
Fettsäuren, sulfonierte, kritische Mizellbildungskonzentrationen, Weil u. Stirton, **R. 150,** 89
Feuerleichtstein, Schwarz. **R. 151,** 185
Feuerschutz, Schaum im industriellen —, Rivkind u. Myerson. **R. 151,** 87
Fibrinogen in Fibrin, Umwandlung. XVIII. Einfluß v. Hexamethylenglykol, Casassa. **R. 151,** 168
Fibrinogenbestimmung durch Invertseifentitration, Gräf u. Kimbel. **R. 150,** 93
Falvin-Adenin-Dinukleotid, Redoxpotentiale, Lowe u. Clark. **R. 150,** 91
Fließ-Dichroismus, Anwendg. auf die Untersuchg. d. Desoxyribonukleinsäure-Struktur, Cavalieri, Rosenberg u. a. **R. 151,** 90
Flockung eines Soles, Watelle. **R. 151,** 84
Fluorochrom als Anzeiger des Wasserweges in pflanzl. Capillaren, Butterfaß. **R. 151,** 164
Fluorochromierung pflanzl. Zellen, Drawert u. Metzner. **R. 151,** 164
Flüssigkeitslamellen, extrem große, Rodewald. **R. 152,** 84
Flüssigkeitstropfen, Koaleszenz, Linton u. Sutherland. **R. 152,** 84
Fortschritte der Verfahrenstechnik, Miessner u. Grigull. **B. 151,** 162
Fraktionensammler, photoelektrisch, Methodik des Fraktionenschneidens, Grubhofer u. Lwowski. **R. 150,** 92
Fruktose-1,6-Diphosphatase, Mokrasch u. McGilvery. **R. 150,** 164

GAlSi-Legierungen, Einfluß unterschiedlicher Feinheit neuer Kornfeinungspräparate, Keßler u. Winterstein. **R. 150,** 190
Gaschromatographie, Gewinnung von reinem Acetylen durch —, Benedek u. Szepesy. **R. 151,** 96
Gasentladung- und Plasmaphysik, Folge I. Akadem. Verlagsgesellsch. Geest & Portig, Leipzig. **B. 152,** 153
Gasmolekeln u. Metalloberflächen, Suhrmann. **R. 152,** 160
Gasreinigung, elektrisch, Heinrich. **R. 150,** 192
Gefriertrocknung, Grundriß, Neumann. **B. 150,** 85
— histologischer Präparate, Kulenkampff. **R. 150,** 180
Gegenstromverteilung, Methoden u. Anwendungen, Municio. **R. 150,** 178
Gegenstromzentrifugierung bei der Trennung v. Zellen u. Zellbruchstücken, Lindahl. **R. 150,** 177
Gegenstrom-Zonenelektrophorese, Robbins. **R. 151,** 170
Gelatine u. Detergentien, Adsorpt. v. Wasserdampf an Komplexen, Tamaki u. Tamamushi. **R. 152,** 85
— mit Formaldehyd, Gerbung, Pouradier u. Chateau. **R. 152,** 88
—, photograph. Sensibilatoren, Russell. **R. 151,** 89
—, Struktur, Pouradier u. Venet. **R. 152,** 88
Gelatinegele, Entwässerung, de Bornier u. Benczech. **R. 152,** 157
Gelbildung v. Kieselsäuresolen, Sen u. Gosh. **R. 151,** 88
— bei Polyadditionen, Verteidigg. d. klassischen Netzwerk-Theorie d. Gelbildg., Gordon u. Roe. **R. 150,** 166
— bei der Vernetzungspolymerisation eines ungesättigten Polyesters als Modell, Gordon, Grieveson u. a. **R. 150,** 166
Gele, Kapillarstrukturen in ionotropen —, Thiele u. Hallich. **O. 151,** 1
—, Lichtstreuungsverhalten v. dreidimensional vernetzten —, Yudelson u. Rabinovich. **R. 151,** 88
Gel-Elektrophorese, Anwendg. v. Pektin, Grabar, Nowinski u. a. **R. 150,** 92
Gelierung v. Gelatine, Mechanismus, Bello, Riese u. a. **R. 152,** 87
Gewebe, chem. Krumpfung, Hagen. **R. 150,** 187
—, Trocknung, Juilfs. **R. 151,** 183
Gießereisande, Hofmann. **R. 150,** 192
Gitter, Entfaltung parakristalliner —, Hosemann u. Schoknecht. **O. 152,** 45
$\gamma$-Glutamyl-Transpeptidase-Aktivität, Ball, Revel u. a. **R. 150,** 173
Glas, Jones. **B. 151,** 75
—, „Fäden", Jebsen-Marwedel. **R. 150,** 187
—, Kinetik der Reaktion von Chlorwasserstoff, Boggs u. Mosher. **R. 150,** 187
—, Phasentrennung, Oberlies. **R. 150,** 96
Glas, Poliertheorie, Kaller. **R. 150,** 188
—, Relaxationserscheinungen, Kirby, **R. 150,** 187
Glasfaserdurchmesser, Siede. **R. 150,** 188
Glasfaserpapier, Callinan u. Lucas. **R. 152,** 96
Glas-Metall-Verschmelzungen, Weiß. **R. 151,** 184
Gläser, Bildung u. Kristallisation, Nordwall u. Staveley. **R. 151,** 77
—, Eigenschaften in Abhängigkeit von ins Glas eingebauten Ionen, Kühne. **R. 151,** 185
—, Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung u. des Elastizitätsmoduls, Hilbert. **R. 150,** 187
—, Zähigkeit, Oldekop. **R. 152,** 95
Glasur und Scherben, Spannungen zwischen —, Slotte. **R. 151,** 185
Gleichgewichtskonstanten durch Oberflächenspannungsmessungen, Bestimmung, Ferroni u. Gabrielli. **R. 151,** 77
Gleitlagerschmierung, Stand der Theorie, Terres u. Morlock. **R. 151,** 190
Glimmern, Einfluß der Feinstmahlung auf die Kristallstruktur, Mackenzie u. Meldau. **R. 150,** 187
Glycyl-l-alanyl-Polymer, Go. **R. 150,** 90

Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie, Calicium. **B. 152,** 79
Gold im Elektronenmikroskop, Brüche u. Poppa. **R. 151,** 189
Gold-Zinn-Legierungen, innere Reibung, Gebhardt, Becker u. a. **R. 151,** 187
Graphit, mikroskop. Struktur v. künstlichem —, Spalaris. **R. 151,** 78
Grenzfläche Öl/Seifenlösung, Einfluß v. Spuren-Elektrolyten, Haydon u. Phillips. **R. 151,** 83
Grenzflächenenergien, Moelwyn-Hughes. **R. 152,** 82
Grenzflächenreaktionen, autokatalytische, Schwab u. Riethmayer. **R. 151,** 85
Grenzviskositätszahl, Signer. **R. 151,** 163
Grundgesetze des chem. Gleichgewichtes, Denbigh. **B. 151,** 74
Gum-Inhibitoren u. Metallreaktivatoren für Kraftstoffe, Nottes. **R. 152,** 96
Gummi, Untersuchg. d. Eigenschaften, Hartenjev, Rjeznikoskj u. a. **R. 152,** 160
Gummichemikalien, van Alphen, Schönlau u. a. **B. 152,** 78
Gußeisen, Oberflächenspannung, Pohl u. Scheil. **R. 151,** 186

Haftvermögen v. Tropfen u. festen Teilchen, I. Gillespie. **R. 151,** 86
— v. Tropfen u. festen Teilchen, II., Gillespie u. Rideal. **R. 151,** 86
Halbleiterphysik. **B. 151,** 75
Halbleiterprobleme, Bd. I., Schottky. **B. 152,** 151
Hämoglobin, Einfluß v. Mercaptoäthanol u. Harnstoff auf das Molekulargewicht, Gutter, Sober u. a. **R. 150,** 166
—, Mechanismus der Denaturierung, Kubo. **R. 151,** 90
—, Messung des gebundenen Sauerstoffs, Damaschke u. Tödt. **R. 151,** 167
Hämoglobine, tierische —, elektrophoretische Untersuchung, Fine, Uriel u. a. **R. 150,** 180
Hapten-Antikörper-Assoziation, thermodynam. Untersuchg., Epstein, Doty u. a. **R. 150,** 172
Haut-Spreitaktivität, Meßverfahren, Röth. **R. 151,** 80
Hefe-Protease, Lenney. **R. 150,** 166
Hefezellen I bis II, Kataphoreseversuche, Wartenberg. **R. 151,** 164
High Pressure Technology, Comings. **B. 150,** 86
Histidin u. Lysin, Papierchromatographie, Rautenburg. **R. 151,** 178
Hitze-Inaktivierung, — v. Virus-Hämagglutinin, Woese. **R. 150,** 87
Hochdruckpolyäthylene, Fraktionierung, Nasini u. Mussa. **R. 152,** 92
Hochfrequenzspektroskopie, Folge I. Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig. **B. 152,** 153
Hochpolymere, Ausbildung durch Metallverstärkung, Schlenker. **R. 152,** 91
—, Bedeutg. v. Langperiodeninterferenzen, Kiessig. **O. 152,** 62
—, Charakterisierung d. mechanischen Verhaltens, Voigt. **R. 151,** 176
—, Deutg. d. äußeren Weichmachung, Würstlin. **O. 152,** 31
—, Linienbreite u. Kristallitgröße, Hosemann u. Bonart. **O. 152,** 53
—, verdünnte Lösungen, Isihara u. Koyama. **R. 151,** 78
— Isolierstoffe, Eigenschaften d. Sorptionswassers. **O. 152,** 36
— Stoffe, elektrostatische Aufladung, Sippel. **O. 152,** 41
— mit der Verstreckung, Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums, Müller, Krum u. a. **W. K. 152,** 74
Hochspannungs-Isolierstoffe, Imhof. **B. 152,** 153
Hochspannungs-Papierelektrophorese, Gross. **R. 152,** 91
Holz u. Papier, mech. Eigenschaften, Meredith. **B. 150,** 85
Huminsäure, Welte. **R. 150,** 95
Humus und der Ton-Humus-Komplex, Mukerjee. **R. 152,** 94
Humussäure aus Kohle, rheolog. Eigenschaften, Mukherjee u. Lahiri. **R. 151,** 191
Hydrogele, rhythmische Bindg. v. $CaCO_3$-Niederschlägen, Buzágh u. Fraknoy. **O. 150,** 97
Hydrophobe Kolloide, Wirkg. grenzflächenakt. großer Ionen a. d. Stabilität, Tamamushi. **O. 150,** 44

Infrarotspektren von Graphitoxyd, Ladži u. Novak. **R. 152,** 155
Infrarot-Strömungsdichroismus, Bird u. Blout. **R. 151,** 93
Initiatoren, Organosiliciumperoxyde, Hahn u. Metzinger. **R. 151,** 175
Insektenvirus, kristallisierbar, Williams u. Smith. **R. 152,** 155
Insulin-Peptide, biolog. Aktivität, Nicol u. Smith. **R. 150,** 165
Integraltafeln zur Quantenchemie, Bd. I, Preuss. **B. 151,** 160
Internationale Konferenz f. Theoret. Physik in Kyoto u. Tokio. **B. 150,** 86
Internationaler Kongreß für reine u. angewandte Chemie. **B. 152,** 151
Ionenaustauscher in d. Galvanotechnik, Gabrielson. **R. 151,** 189
Ionenaustauscher-Membrane, Transport-Zahl, Oda u. Yawataya. **R. 151,** 76
Ionensiebe, Blasius, Pittack u. a. **R. 151,** 94
Ionisierende Strahlen, Wirkg. auf Serum-Komplement u. Enzyme, Wandoll, Rotblat u. a. **R. 150,** 162
Isotaktische polymere Lösung, Lichtstreuungseigenschaften, Peaker. **R. 152,** 79

Kaliumamalgame, Viskositäts- u. Dichtemessungen, Roeder u. Morawietz. **R. 152,** 95
Kalk, Einfluß verschiedener Gase auf die Zersetzung, Wuhrer, Radermacher u. a. **R. 151,** 185
—, Thermochemie, Schwiete u. Ziegler. **R. 151,** 185
Kaltverstreckung, periodische Erscheinungen, Müller u. Engelter. **W. K. 150,** 156
Kaolinit, exotherme Reaktion, Wiegmann u. Horte. **R. 150,** 187
—, Montmorillonit, Thixotropie innerkristall. Quellung, Hofmann, Fahn u. a. **O. 151,** 97
Kapillarfilter, Akobjanoff. **R. 151,** 177
Kapillarsysteme, Manegold. **B. 151,** 158
Kapillarviskosimeter mit kontinuierlich regelbarem Druck, Maron u. Belner. **R. 150,** 91
Katalase-Lipid-Komplexe an Öl/Wasser-Grenzflächen, Aktivität, Fraser, Kaplan u. a. **R. 150,** 169
Katalase-Lösungen, I. Strahlungseinflüsse der Inaktivierung, II. Schutzwirkung v. Komplexbildnern, Sutton. **R. 151,** 82
Katalysatorteilchen, Oberflächenzustände, Yamaguchi u. Takeuchi. **O. 150,** 69
Kationen-Austauscher, Bestimmg. d. Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch u. d. Aktivitätskoeffizienten der Harzphase, Sobue u. Tabata. **R. 150,** 182
—, bifunktionell, Ionengleichgewichte, Cornaz u. Deuel. **R. 150,** 93
—, Ionengleichgewichte, Hutschneker u. Deuel. **R. 151,** 179

Kationen-Austauscher mit Kupfer u. Zink, Ionengleichgewichte, Cornaz u. Deuel. **R. 150,** 93
—, Kalium-Ionen, Woermann, Bonhoeffer u. a. **R. 150,** 93
Kationenaustauscherharz, Leitfähigkeit, Meares. **R. 150,** 181
—, hochporöse Polystyrol- —, Abrams. **R. 150,** 93
Kautschuk, Bestimmg. d. Molekülgröße u. Molekülgestalt v. natürlichem —, Schulz, Altgelt u. a. **R. 150,** 185
—, Brechen, Greensmith. **R. 152,** 93
—, Diffusion v. Benzol, Hayes u. Park. **R. 150,** 184
—, Hydrochlorierung v. natürlichem —, Pande, Raghunat u. a. **R. 150,** 184
—, Inhibitor-Beschleuniger-Dualismus v. Ruß, Lyon, Burgess u. a. **R. 150,** 183
—, Kneten, Angier u. Watson. **R. 150,** 183
— u. Kohlenstofftetrachlorid, Wechselwirkg., Pande, Raghunat u. a. **R. 150,** 183
—, Reaktion von natürlichem —, Tom. **R. 150,** 184
—, Spannungsrelaxation unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, Baxter, Potts u. a. **R. 150,** 184
—, Spannungs-Relaxation v. Schwefel-Vulkanisaten, Berry. **R. 152,** 93
—, thermischer Abbau v. unvulkanisiertem u. vulkanisiertem —, Straus u. Madorsky. **R. 150,** 184
—, Verstärkung durch Ruß, Bradley. **R. 150,** 184
—, Zug-Dehnungs-Funktion bei Kompression, Payne. **R. 150,** 185
Kautschuke, Diffusion, Derjagin, Zerebkov u. a. **R. 152,** 160
Kautschuk-Hilfsstoffe, quantitative Bestimmg., Lorenz u. Echte. **R. 152,** 93
Kautschuk-Netzwerke, Querverbindungen in gestreckten —, Berry, Scanlan u. a. **R. 150,** 182
Kautschuk-Synthese, enzymatisch, Teas u. Bandurski. **R. 150,** 182
Kautschuk-Syntheseanlage d. Bunawerke Hüls GmbH, Baumann. **R. 150,** 96
Kautschukvulkanisation, Thermochemie, Hock u. Schröter. **O. 152,** 98
Keramik, Technologie, Liebscher u. Willert. **B. 150,** 84
Keratin-Struktur, Aminosäurengehalt, Earland u. Knight. **R. 151,** 91
Kernstrahlung auf faserförmiges Material, Einwirkg., Teszler u. Rutherford. **R. 151,** 95
Kettenmoleküle, Theorie, Kästner. **O. 151,** 24
Kieselsäure, Struktur der organismischen —, Schwab u. Wahl. **R. 151,** 78
Kieselsäuren, Polykondensationsgewicht, Stöber. **O. 151,** 42
Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Katalysator, Untersuchg. d. Wassergehaltes, Haldemann u. Emmett. **R. 152,** 156
Klebemittel, thermales Verhalten, Yamaguchi. **W. K. 151,** 73
Kleinwinkelstreuung, Modellversuche zur kontinuierlichen u. diskontinuierlichen —, Hosemann u. Joerchel. **O. 152,** 49
Koagulationsprozesse, Grundlagen, Matijevic, Schulz u. a. **R. 151,** 85
Koagulationswerte der Silberhalide, negative Aktivitätsgrenze, Mirnik, Flajšman. **R. 151,** 84
Kohlehydrate durch Elektrophorese auf Glasfiltrierpapier, Trennung, Briggs, Garner u. a. **R. 150,** 178
Kohlenstoff, Selbstentzündung, Bratzler. **R. 150,** 88
Kollagen, Aminosäurensequenzen, Prolin u. Hydroxyprolin, Graßmann, Hannig u. a. **R. 151,** 170
Kollagen, Einfluß v. wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Amoniak, Veis u. Katz. **R. 151,** 91
Kollagen, „In-vitro"-Kalzifizierung, Ramachandran u. Santhanam. **R. 151,** 81
—, zylindrische Gitterstruktur, Ramachandran u. Sasiskekharan. **R. 150,** 90
Kollagenarten, Querstreifg. u. Perjodat-Silberurotropinreaktionen, Kühn, Hofmann u. a. **R. 150,** 167
Kollagenmembrane, Schrumpfung, Buzágh, Szönyi u. a. **O. 151,** 12
Kolloidale Lösungen, Aktivität, Dobry-Duclaux. **R. 152,** 156
— Suspensionen, Methode zur schnellen Gewinnung, Anghileri. **R. 152,** 157
Kolloide Lösungen, dielektrische Untersuchungen, Shirai u. Tamamushi. **R. 151,** 84
— Säuren, Neutralisationskurven, Gupta. **R. 151,** 85
—, Neutralisationskurven, Cupta. **R. 152,** 156
— Tone, Kationenaktivität, Chatterjee. **R. 151,** 85
Kolloidkunde, Manegold. **B. 151,** 75
Kolophonium u. Novolak, Viskosität, Orthmann u. Ueberreiter. **O. 150,** 19
Komplement, Titration, Plescia, Amiraian u. a. **R. 150,** 164
Komplex-Coacervation, IV. Vierkomponenten-Systeme. V. Verteilung der Salze, Voorn. **R. 151,** 76
Kondensation v. A-B-$B_2$-Einheiten, Allen. **R. 152,** 89
Kondensierte Phosphate, Struktur z. Eigenschaft, Griffith. **R. 152,** 154
Kongreß für reine u. angewandte Chemie. **B. 151,** 75
Kopolymere aus Allylalkohol u. Acrylnitril, Oster u. Mizutani. **R. 152,** 89
Kopolymerisation v. Acrylnitril u. Styrol, Emulgatorwirkg., Uchida u. Nagao. **R. 152,** 89
Korngrößenanalyse, Rosenthal. **R. 150,** 188
Korngrößenverteilung v. groben Produkten, Bestimmg., Berg. **R. 150,** 176
Kristalldioden- und Transitoren-Taschen-Tabelle. Franzis-Verlag, München. **B. 152,** 153
Kristallographie, Kleber. **B. 151,** 74
Kunstharzionenaustauscher mit Indikatorfarbstoffen, Anfärben, Steuerle. **R. 150,** 92
Kunststoffe, Chemie u. Technologie, Houwink. **B. 151,** 75
Kunststoffe, dielektrische Materialeigenschaften, Daimler. **R. 151,** 180
—, glasfaserverstärkt, Jaray. **R. 151,** 181
—, glasfaserverstärkt, Kuchenbuch. **R. 151,** 94
—, Messg. des Kraftverlaufs beim kurzzeitigen Zerreißen, Käufer u. Christmann. **O. 152,** 18
Kupferanoden, elektronenmikroskop. Untersuchungen, Okada, Magari u. a. **R. 151,** 188
Kupferchlorid-Kristallisation in Naturwissenschaft u. Medizin, Selawry, A. u. O. Selawry. **B. 151,** 75
Kupferelektroden elektronenmikroskop. Untersuchung., Okada, Magari u. a. **R. 151,** 188
Kupfer- u. Silberschichten, Verdampfung, Knacke u. Schmolke. **R. 150,** 190

Lactobacillus acidophilus, Glykolyse, Eppinger. **R. 151,** 81
Lactoglobin-Lösungen, Viskosität u. Undurchsichtigkeit, Zittle u. Della. **R. 152,** 87
Latex, Verstärkung, Le Bras. **R. 152,** 93
Latices einheitlicher Teilchengröße, Herstellung, Vanderhoff, Vitkuske u. a. **R. 150,** 183
—, Teilchengrößenverteilg. v. emulgatorfreien —, Stannet. **R. 152,** 84
Leber-Arginase, III., Greenberg, Bagot u. a. **R. 150,** 169
—, Kinetik des durch Mangan aktivierten Enzyms, Roholt u. Greenberg. **R. 150,** 164

Leberglykogen, Morphologie, Arber, Kellenberger u. a. **O. 150,** 123
Lecithin u. Cephalinfilme, Proteinwechselwirkg., Eley u. Hedge. **R. 152,** 156
Leitfähigkeit kolloider Lösungen, Einfluß v. Ultraschallwellen, Prakash u. Gosh. **W. K. 151,** 72
Lichtstreuung durch Gläser, Maurer. **R. 152,** 94
— kolloidaler Kugeln, Tabibian, Heller u. a. **R. 150,** 161
— koll. Kugeln, theoret. Untersuchg., Heller u. Pangonis. **R. 152,** 154
— durch makromolekulare Lösg. Theoret. Untersuchg. d. Einflusses eines elektrischen Feldes auf d. Orientierung. I. II. III., Wippler. **R. 150,** 161
Lichtstreuungsmessungen an Polystyrolen, Jones, Melville u. a. **R. 152,** 158
—, Adsorptionseffekt als Fehlerquellen, Fendler u. Stuart. **R. 151,** 76
Lichtstreuungsmethode, experiment. Untersuchg., Hughes, Johnson u. a. **R. 152,** 153
Lipoproteide, elektrophoret. Trennung, Kärkkäinen u. Härtel. **R. 151,** 93
Lizenzvertrag, Hederich. **B. 152,** 153
Löslichkeitsprobe, Mehrdeutigkeit in der Lösungsmittel-Variablen, Ogston u. Tombs. **R. 150,** 167
Lösungs-Kalorimeter, adiabatisches, Benson u. Goddard. **R. 151,** 93
Lote, Benetzungsfähigkeit, Keil. **R. 150,** 191
Lysozym, primäre Einwirkg. v. Röntgenstrahlen, Caputo u. Dose. **R. 150,** 167

Mahlkörperfüllung, optimale — in Stab- u. Kugelmühlen, Nehm. **R. 151,** 191
Makroglobin aus menschl. Serum, Kratochvil u. Deutsch. **R. 150,** 168
Makromoleküle, Bestimmung der Durchmesser, Peterlin. **R. 151,** 180
—, Eigenviskosität, Pao. **R. 152,** 79
—, Volum, Löwy. **R. 151,** 163
Marlex-Katalysatorsysteme, Clark, Hogan u. a. **R. 150,** 181
Marlex 50 Polyäthylen, Jones u. Boeke. **R. 150,** 181
Marlex-Polymere, Molekularstruktur, Smith. **R. 150,** 181
Maßanalyse, konduktometrisch, Ilschner-Gensch. **B. 150,** 159
Mathematics for Electronics, Nodelman u. Smith. **B. 152,** 179
Mechanik der Kontinua, Hamel. **B. 151,** 158
Membrane, Gasdurchtritt, Frisch. **R. 151,** 78
u. Korrosionsschutz, Nasini u. Ostacoli. **R. 152,** 155
—, Verhalten, Hirsch-Ayalon. **R. 151,** 84
Metalle mit Ultraschall, Oberflächenbearbeitung, Wenk. **R. 151,** 186
Metall, Überzüge auf Drähten, Franke. **R. 151,** 189
Metallische Werkstoffe, Sinterung, Palme. **R. 151,** 189
Metallkleben, Krause. **R. 151,** 188
Metall-Kleber für hohe Temperaturen, Black u. Blomquist. **R. 150,** 181
Metallkundliche Probleme, Anwendung radioakt. Methoden, Glawitsch. **R. 151,** 186
Metalloberflächen, chem. u. anodisches Glänzen, Brünner. **R. 151,** 188
—, elektronenmikroskopische Untersuchung elektrolytisch geglänzter —, Poppa u. Spähn. **R. 151,** 187
— durch Anstrichstoffe, Schutz, Endres. **R. 151,** 186
—, elektromikroskop. Untersuchg. d. Struktur, Reimer **R. 152,** 95
Metallpulver, kugelförmig, Verhalten beim Pressen u. Sintern, Pelzel. **R. 152,** 160
Metallschmelzen, Einfluß der Teilchengröße v. Keimbildnern, Kessler. **R. 151,** 187
—, Impfen u. Impfstoffe in —, Scheil. **R. 150,** 190
Metallspritztechnik, Reininger. **R. 151,** 186
Methyl-Methacrylat, Einfluß v. Merkaptan auf die Kettenabbruch-Geschwindigkeit, Fujii, Tanaka u. a. **R. 150,** 91
—, Polymerisation in Gegenwart eines Salpetrigsäure Esters, Hicks. **R. 151,** 173
Mikromengen d. Cyanide, photometr. Bestimmung., Kraljic u. Mate. **R. 152,** 159
Mikroskopie in der Technik, Handbuch, Freund. **B. 152,** 179
Mikrowellenphysik, Einführung, Klages. **B. 151,** 159
Milchproteine, Hitzekoagulation, Freimuth u. Haberdank. **R. 151,** 164
Milchsäure-Dehydrogenase, Hakala, Glaid u. a. **R. 150,** 164
Misch- u. Dispergiervorgänge, Erdmenger. **R. 150,** 96
Mischpolymerisate, Polymerisatgemische u. Propfpolymerisate, sekundäre Erweichungsbereiche, Ecker. **R. 150,** 182
Mizellbildung, Lösungen einiger isomerer Waschmittel, Ludlum. **R. 151,** 88
— in polaren organischen Lösungsmitteln, Sata u. Sasaki. **W. K. 152,** 76
Mizellen, Energetik hochgeladener kugeliger —, Overbeek u. Stigter. **R. 152,** 84
— von oberflächenakt. Substanz, Sasaki, Okuyama u. a. **R. 152,** 85
Molekeln, angeregte —, absorptionsspektroskopischer Nachweis, Breitschwerdt, Förster u. a. **R. 150,** 179
Molekulare Schichten, Durchdringbarkeit, Sobotka. **R. 152,** 81
Molekulargewicht, mittleres — polymerer Lösungen unbekannter Konzentration durch Bestimmung der Viskosität, Frisch u. Yeh. **R. 150,** 179
Molekulargewichte u. -dimensionen v. Polymeren, Chinai. **R. 152,** 159
Molkereilaboratorium, das ABC, Mundinger. **B. 150,** 160
Monomolekulare Schichten, Adsorption u. Desorption, neuere Arbeiten, Ter Minassian-Saraga. **R. 152,** 83
Monomolekulare Schichten schwacher Säuren u. Basen, Betts u. Pethica. **R. 152,** 82
Montmorillonit, Hydratation u. Quellung organischer Komplexe, Mukerjee. **R. 152,** 94
Montmorillonit-Gele, Damerell u. Milberger. **R. 151,** 88
Monomolekulare Schichten, Thermodynamik des Eindringens, Anderson u. Pethica. **R. 151,** 83
Mosaikvirus der Zuckerrüben, Schneider u. Mundry. **R. 151,** 82

NaCl-Teilchen, die mittels eines Aerosolgenerators erzeugt wurden, elektronenmikroskop. Untersuchg., Lodge u. Tufts. **R. 150,** 165
Natrium-Desoxyribonukleat, Nicht-Newtonsches Fließen in konzentrierten Lösungen, Helders u. Ferry. **R. 151,** 171
Natriumphosphatgläser, papierchromatographische Untersuchung, Grunze. **R. 150,** 188
Naturharz, Roberts u. Lawrence. **R. 151,** 79
Naturkautschuk, Stickstoffgehalt v. Lösungsfraktionen, Koldehofe. **R. 152,** 92
n-Dodekansäurehydrazid, Kristallstruktur, Jensen. **R. 151,** 77
Neoprene u. Hypalon, Catton. **R. 152,** 93
Nernstscher Wärmesatz, Haase. **R. 151,** 78
N-glykosidische Bindung, Spaltung, Adachi. **R. 151,** 179

Nickel-Einkristalle, Einfluß plastischer Verformg. auf die magnet. Eigenschaften, Dietrich u. Kneller. **R. 152,** 95
Nickelschichten, elektrische Leitfähigkeit, Keil u. Berger. **R. 151,** 187
Niederdruckpolyäthylen, Kaltverstreckung, Richard u. Gaube. **R. 151,** 176
Niederdruckpolyäthylene, Molekulargewichtsverteilung, Wesslau. **R. 151,** 89
Nitrozellulose, therm. Abbau, Wolfrom, Frazer u. a. **R. 151,** 173
Nucleinsäuren, Todd. **R. 150,** 171
5'-Nucleotidase, Koshland jr. u. Springhorn. **R. 150,** 172
Nukleinsäure, Empfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht, Siegel, Wildman u. a. **R. 151,** 164
Nukleinsäuren, Denaturierung, Cavallieri, Rosoff u. a. **R. 151,** 89
— bei der Einwirkg. v. Röntgenstrahlen in wäßrig. Systemen, Bildg. v. Hydroperoxyde, Scholes, Weiss u. a. **R. 150,** 168
—, neuere Forschungsergebnisse, Shooter. **R. 151,** 167
Nukleoprotein aus Kälberthymus, Davison u. Butler. **R. 150,** 174
— aus Kälberthymus, Fraktionierung, Sakaki, Knobloch u. a. **R. 151,** 165
Nylon mit wäßrigen Salzsäurelösungen, elektrolyt. Wechselwirkg., Wall u. Beresniewicz. **R. 150,** 186
Nylonfasern, Einfluß des Streckverhältnisses auf den Infrarotdichroismus, Caroti u. Dusenbury. **R. 150,** 186

Oberflächenaktivität, Benetzg. u. Entnetzg. neuere Arbeit, Guastalla. **R. 152,** 83
Oberflächendiffusion, Wärmetranspiration in feinen Rohren, Hill. **R. 151,** 76
Oberflächenfilme durch Oberflächenkanäle, Überführung, La Mer u. Blank. **R. 152,** 81
Oberflächen-Meß- u. Prüfgeräte, Seeboth. **R. 151,** 83
Oberflächenschutz, Anders. **R. 151,** 186
Oberflächenspannung d. Systeme Wasser-0,2 Natriumsalze der Fettsäuren-Butanol-1, Bose u. Mehrotra. **O. 150,** 151
Oberflächenstruktur fester Körper, Bowden. **R. 152,** 155
Oberflächenviskosität, Nicht-Newtonsche —, Joly. **R. 152,** 82
Oberflächenzustandsgleichung für geladene monomolekulare Schichten, Davies. **R. 152,** 83
Oligokieselsäuren, Papierchromatographie, Baumann. **R. 150,** 176
Öl-Polymer-Stammischung, Taft, Duke u. a. **R. 150,** 183
—, Beziehung zwischen Polymer-Abbau u. Extinktionskoeffizient, Taft, Duke u. a. **R. 150,** 185
Öl/Wasser-Grenzflächen, Fraser u. Schulman. **R. 152,** 157
Orchis-Arten, Optik u. Feinbau der Schleimzellen, Freytag. **R. 151,** 164
Organische Chemie, Lehrbuch, Fieser u. Cambridge. **B. 152,** 153
Organo-Hetero-Polysäureanhydride, Henglein, Lang u. a. **R. 152,** 81
Orthophosphit als Puffer, Robertson u. Boyer. **R. 150,** 179
Osmotischer Druck, Hill. **R. 152,** 158
Osmot. Messungen, makromolekulare Substanzen, Hellfritz u. Krämer. **R. 151,** 94
Ovalbuminfraktion, Komplexbildungsvermögen, Wolff u. Fallab. **R. 151,** 170
Ovomucoid, immunochem. Eigenschaften v. erhitztem —, Deutsch u. Morton. **R. 151,** 172
Oxydfilme auf Aluminium, Hunter u. Fowle. **R. 151,** 165

Papier i. Vakuum, therm. Stabilität, Veith. **O. 150,** 14
Papierchromatographie in einem zentrifugalen Felde, McDonald u. Bermes. **R. 151,** 178
, Hilfsmittel, Arx u. Neher. **R. 150,** 178
, quant. Auswertg. d. Ninhydrin-Farbreaktion, Kay, Harris u. a. **R. 150,** 178
, Trennung der Metalle, Barnabas, T. u. J. Barnabas. **R. 152,** 91
Papierchromatogr. Untersuchungen, Keilstreifenverfahren, Matthias. **R. 150,** 176
Papierelektrophorese, Trennung v. Allantoin, Allantoinsäure, Harnstoff u. Glyoxylsäure, Zimmermann. **R. 150,** 180
Papierionophorese u. Papierchromatographie, kombiniert, Honegger. **R. 150,** 177
Papierscheibenelektrophorese, Beweglichkeit v. Aminosäuren, Ganguli. **R. 150,** 176
$PbO$-$SiO_2$-$P_2O_5$, Untersuchung über das System, Paetsch u. Dietzel. **R. 150,** 189
Pedersen's X-Protein zum Protein-Komplex, Beziehung., Jameson, Barnet u. a. **O. 150,** 121
Pektin u. Glukose, substituierte Silylderivate, Henglein u. Scheinost. **R. 150,** 171
Pektingelierung u. Dehydratation, Täufel, Feldmann u. a. **R. 151,** 169
Pektinsubstanzen-Wasser, Bettelheim, Sterling u. a. **R. 152,** 86
Pepsin, Aminosäurenfolge am N-Terminus, Williamson u. Passmann. **R. 150,** 168
—, Denaturierung, Einfluß v. Harnstoff-Analogen u. Metallen, Edelhoch. **R. 151,** 169
—, Einwirkg. auf synthetische Substrate, Green. **R. 150,** 173
Peptide in Geweben, Aminosäuren, Kolusèk. **R. 150,** 179
—, Methode zur Untersuchung, Ling. **R. 151,** 178
— u. Proteine, Hydrazibolyse, Akabori, Otino u. a. **R. 150,** 180
—, die bei der Hydrolyse v. mit Ameisensäure oxydierter Ribonuklease durch Pepsin entstehen, Bailey, Moore u. a. **R. 150,** 163
Periodische Ausfällung, Prager. **R. 151,** 77
Perjodsäure-Fuchsinschwefligsäurefärbung, Barollier, Watzke u. a. **R. 150,** 179
Perlpolymerisation, Mechanismus d. dreiphasigen Emulgierung, Wenning. **R. 150,** 88
Pflanzenplasma, antagonistische Wirkung der Zukker u. mehrwertigen Alkohole, Kaho. **R. 151,** 164
—, Wirkg. v. Säuren, Kaho. **R. 151,** 80
Pflanzenpolysaccharide, Einbau v. C-14, Hough u. Pridham. **R. 152,** 81
Pflanzenstärke, Johnston. **R. 150,** 178
Pflanzenviren, Synthese, van Rysselberge u. Jeener. **R. 152,** 158
Pflanzenzelle, Küster. **B. 150,** 86
—, Küster. **B. 152,** 152
—, Aufnahme v. Harnstoff u. Glyzerin, Alcer. **R. 151,** 80
Propf-Polymere, Charakterisierung, Blanchette u. Nielsen. **R. 150,** 175
Phase Diagrams for Ceramists, Levin, McMudie u. a. **B. 151,** 75
Phenole, Chromatographie an Polyamiden, Grassmann, Hörmann u. a. **R. 150,** 178
Phenol-Formaldehyd-Harze, Härtungsprozeß, XXVII. Mitt. Zinke, Ott u. a. **R. 151,** 179
Phosphatsysteme, Beständigkeit v. Phosphationen in Schmelzen und Gläsern binärer —, Schulz u. Hinz. **R. 150,** 189

Photograph. Entwicklung, neue elektronenmikroskop. Untersuchung, Klein. **R. 152,** 96
Photometer, registrierende, Kompensierung von Schwankungen der Lampen-Intensität, Buma. **R. 151,** 177
Photopolymerisationen, Thermistor-Methode zur Verfolg. des nichtstationären Zustandes, Fujii u. Tanaka. **R. 150,** 176
Photosynthese im Blitzlicht, Kok. **R. 150,** 161
Physical Methods in Chemical, Berl. **B. 150,** 160
Phys. Chemie d. Silikate, Eitel. **B. 150,** 84
Physikochemie, organisch, Hine. **B. 152,** 151
Pigmentbildung in Blättern, Physiologie, Schleep. **R. 151,** 165
Plasmaquellung gymnoplast. Pflanzenzellen, Kataphorese, Wartenberg. **R. 151,** 81
Platinabdrucke biolog. Objekte, Knoch u. König. **R. 150,** 177
Platinelektrode, Erforschg. d. Polarisation, Lovrecek. **R. 152,** 156
Poisson-Boltzmann-Gleichung, numerische Lösg., Wall u. Berkowitz. **R. 152,** 154
Polierwirkung, vergleichende Prüfung von Eisenoxyden, Kröner u. Werner. **R. 151,** 184
Polyacrylationen-Lösung, viskosimetr. Verhalten, Kawaga u. Fuoss. **R. 150,** 175
Polyacrylnitril, Thermodiffusion, Langhammer. **R. 150,** 177
Polyacrylnitrilfasern, Verfahren zum Färben, Schouteden. **R. 151,** 184
Polyacrylsäuren, Hydrazide, I. u. II. Mitt., Kern, Hucke u. a. **R. 152,** 80, 81
Polyadditionen, Diffusion u. Gelbildung, Gordon u. Roe. **R. 150,** 89
Polyadenyl- u. Polyuridsäure, Rich u. Davies. **R. 151,** 167
Polyamide u. Polyurethane, dynamisch-elast. Verhalten, Becker u. Oberst. **O. 152,** 1
Polyäthylen, Kalt- und Warmverformung, Kaiser. **O. 152,** 8
—, orientiertes Wachstum v. Paraffinwachskristallen auf Sphäroliten, Willems, J. u. I. Willems. **R. 150,** 181
—, Struktur, Schram. **O. 151,** 18
—, Vernetzung, Oster. **R. 152,** 89
Polyäthylen, viskoelastische Eigenschaften, Catsiff, Offenbach u. a. **R. 150,** 180
Polyäthylenterephtalat, Kinetik der Poly-Veresterung, Swarski. **R. 151,** 173
Polycapramid u. Wasser, Gleichgewichte, Fukomuto. **R. 152,** 90
Poly-D-Lysin, Synthese u. enzymat. Hydrolyse, Tsuyuki u. a. **R. 150,** 175
Polyelektrolyte, Viskosität, Contois u. Tremontozzi. **R. 150,** 175
Polyelektrolytkette, Konfiguration, Krieger. **R. 152,** 154
Polyelektrolytlösungen, 2. Virial-Koeffizient, Inagaki u. Oda. **R. 150,** 91
Polyester-Fasern, Ausrüstung v. Textilien, Gutmann. **R. 150,** 95
Polyethylene, Raff u. Allison. **B. 152,** 79
Polyglycin, Einführung v. Seifenketten, Akabori, Okawa u. a. **R. 151,** 170
Polyglykoläther, feinstrukturelles Verhalten, Rösch. **O. 150,** 153
Polyglykoläther-Mischungen anomaler Zähigkeit, Hydratbldg., Rösch. **W. K. 152,** 149
Polyionen-Potentiale an Membranen, Zwei-Ionen-Systeme, Dray u. Sollner. **R. 151,** 84
— an Membranen, Drei- u. Vier-Ionen-Systeme, Dray u. Sollner. **R. 151,** 77
Polyisobutylen, viskoelastische Eigenschaften, Tobolsky u. Catsiff. **R. 151,** 181
Poly-1-Prolin, Mutarotation, Kurtz, Berger u. a. **R. 151,** 173
Polymere, Ausbleiben der sphärolithischen Kristallisation in verzweigten —, Jenckel u. Rinkens. **R. 151,** 176
— mit Elektronenübergängen, VIII. Redoxpotentiale polymerer Hydrochinone, Luttinger u. Cassidy. **R. 152,** 90
—, „lebende", Szwark. **R. 151,** 173
—, Natur der Glas-Umwandlung, Gibbs. **R. 151,** 92
—, Sorption von Gasen, Reyerson u. Peterson. **R. 151,** 83
—, Spannungsrelaxation, Kishimoto u. Fujita. **O. 150,** 24
—, Verzweigung, Thomson. **R. 151,** 94
Polymerisation mit cyclischen Peroxyden, Initiierung, Hahn u. Fischer. **R. 151,** 175
—, mit $\gamma$-Strahlen angeregte —, Restaino, Mesrobian u. a. **R. 151,** 91
— in einer Kanaleinschlußverbindg., Clasen. **R. 152,** 90
— durch polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine u. Diazoamino-Verbindung, Hahn u. Fischer. **R. 151,** 174
Polymerisationsauslöser, bestrahlte Polymere, Bevington u. Eaves. **R. 151,** 174
Polymerisationskinetik, Trommsdorff-Effekt an Methylmethacrylat, Schulz. **R. 150,** 86
Polymethacrylsäureäthylester, Eigenschaften verdünnter Lösungen, Chinai u. Samuels. **R. 150,** 174
Polymethylmethacrylat, dynamisch-mechanische Eigenschaften, Williams u. Ferry. **R. 151,** 180
—, elastische „Nachgiebigkeit", Watkins. **R. 150,** 175
Poly-n-Butylmethacrylat, Viskosität u. Lichtstreuung, Chinai u. Guzzi. **R. 151,** 92
Polynukleotide, Synthese u. enzymat. Abbau, Grunberg-Manago. **R. 150,** 167
Polypeptide mit ACTH-artiger Struktur, Boissonnas, Guttmann u. a. **R. 151,** 79
—, opt. Drehung der $\alpha$-Helix in synthet. —, Elliott, Hanby u. a. **R. 151,** 174
—, I. Synthesen v. linearen amphoteren, II. Synthese reversibel kontrahierbare —, synthet. amphotere Yuki, Sakakibara u. a. **R. 151,** 176
Polypeptidyl-Proteine, Elektrophorese, Van Kley u. Stahmann. **R. 150,** 167
Polyphosphate, Reaktion, v. Engelhardt u. v. Smolinski. **O. 151,** 47
Polysaccharide bei Elektrophorese auf Filterpapier, Verhalten, Burcik u. Beutmann. **R. 151,** 164
–, Strukturanalyse u. Molekulargewichtsbestimmg., Cori. **R. 152,** 86
–, Trennung u. Bestimmung, Fuller u. Northcote. **R. 151,** 92
Polystyrol u. Cyclohexan, Aktivität der Lösungen, Jenckel, Schmoll u. a. **R. 151,** 175
–, kristallisierbar, Williams, v. d. Berghe u. a. **R. 151,** 174
– verschiedener Herstellung, Hahn, Müller u. a. **R. 151,** 173
Polystyrole, isotaktische, Viskositätszahlen u. Molekulargewichte, Natta, Danusso u. a. **R. 151,** 180
– aus Streulichtmessungen, Molekulargewichte niedrigmolekularer —, Breitenbach. **R. 151,** 176
Polystyrol-Lösungen in Toluol u. Cyclohexan, Dampfdruck, Schmoll u. Jenckel. **R. 151,** 175
Polyurethane, Spannungsrelaxation v. elastomeren , Offenbach u. Tobolsky. **R. 150,** 93
Polyvinylalkohol, Kinetik d. Bildg. d. Formals, Ogata, Okano u. a. **R. 150,** 91

Polyvinylalkohollösungen, Verdünnungswärme, Amaya u. Fujishiro. **R. 152,** 90
Polyvinylchlorid in von Furfural abgeleiteten Lösungsmitteln, Löslichkeit, Luetic u. Brihta. **R 151,** 179
—, Strukturaufklärung, Batzer u. Nisch. **R. 152,** 90
—, Wärmeleitfähigkeit, Gast, Hellwege u. a. **O. 152,** 24
—, Weichmachung, Leuchs. **R. 152,** 92
Polyvinylchloride, Struktur chlorierter, Fuchs u. Louis. **R. 152,** 89
Polyvinylpyrrolidonkristallverbände, Koch. **O. 151,** 122
Poröse Systeme, Bestimmung des Makroporenradius, Greber. **R. 151,** 177
Porzellan, Wirkung transparent u. opak schmelzender Feldspäte, Zapp. **R. 151,** 185
Posidonienschiefer, petrograph. u. chem. Untersuchungen, von Gaertner u. Kroepelin. **R. 151,** 96
Praktische Physik, Band 2, Kohlrausch. **B. 150,** 158
Principes de l'électrophorèse, Audubert u. de Mende. **B. 151,** 75
Propylenoxyd, Polymerisation, Pierre u. Price. **R. 151,** 78
Proteide grüner Blätter, papierelektrophoret. Untersuchung, Kanngiesser. **R. 151,** 169
Protein in Filterpapier, Anfärbung, Simon. **R. 150,** 177
— infiziert mit Tabak-Mosaik-Virus, in Tabakpflanzen, Newmark u. Fraser. **R. 150,** 163
— aus einem lympathischen Organ, Hess, Yasnoff u. a. **R. 151,** 165
Proteine, Abbauprodukte, Heyns u. Wolff. **R. 150,** 170
—, Beteiligung v. Metallen an der Bindg. kleiner Moleküle, Hughes u. Klotz. **R. 150,** 170
—, Bestimmg. d. Aminosäuresequenzen, Lindley. **R. 151,** 172
—, Diazotierung und Kupplung, Rohrlich. **R. 151,** 172
—, Einbau analoger Aminosäurestrukturen, Munier u. Cohen. **R. 150,** 167
—, Einflüsse ionisierender Strahlen, Alexander, Fox u. a. **R. 151,** 166
—, inter- u. intramolekulare Wechselwirkg. zw. unabhängigen Paaren v. Bindungsflächen, Hill. **R. 150,** 173
— in einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Eigenschaften, Ress u. Singer. **R. 150,** 90
— in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln in der Ultrazentrifuge, Verhalten, Crespi, Uphaus u. a. **R. 150,** 170
— u. Nukleinsäuren, Coleman u. Edelhoch. **R. 150,** 171
— u. Nukleinsäuren, konjugiert, Energieübergang, Shore u. Pardee. **R. 150,** 168
—, oberflächenaktive Agentien, Aoki, Hori u. a. **R. 152,** 88
— mit polymeren Substanzen, Wechselwirkg., Noguchi. **R. 151,** 90
—, Transportprozesse, Heterogenität von —, Baldwin, Gosting u. a. **R. 150,** 169
—, Wechselwirkg. zw. einer Azo-Quecksilberverbindg., Horowitz u. Klotz. **R. 150,** 89
— des Zentralnervensystems, Caravaghios u. Chiaverini. **R. 150,** 164
—, Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit. Riehl. **O. 151,** 66
Proteinartige Niederschläge, Filter z. Sammlg. u. nachfolg. Extraktion, Schaffer u. Sprecher. **R. 150,** 92
Protein-Chromatographie, Anionen-Austauscher, Boman u. Westlund. **R. 151,** 177
Proteinlösungen, Bindg. kleiner Ionen, Carr. **R. 150,** 173
Proteinmoleküle, Quellung, Hill. **R. 151,** 171
Protein-Protein Wechselwirkg. in Blutserum, Jameson u. Barnet. **O. 150,** 1
Proteinstruktur, Einfluß der Ionenbildung, Phleps u. Cann. **R. 151,** 167
Prothromboplastin, Antikoagulationsspezifität, Fantl u. Sawers. **R. 150,** 164
Protoplasma, Heilbrunn. **B. 151,** 74
Protoplasmaströmung, Impulsrichtungsänderungen bei der Induktion, Jarosch. **R. 151,** 163
Pseudoisocyanin, Lichtabsorption d. reversibel polymeren Form, Zimmermann u. Scheibe. **R. 150,** 89
Pseudoplastisches Fließen, Merill. **R. 150,** 161
Pulse and Digital Circuits, Millman u. Taub. **B. 151,** 162
Purine u. Pyrimidin, Trennung u. Bestimmg., Edström. **R. 151,** 93
Pyridin-Nukleoside u. -Nukleotide, Infrarotspektren, Miles. **R. 151,** 82

Quantenstatistik, mathemat. Grundlagen, Chintschin. **B. 152,** 79
Quecksilber, Tropfenreaktion, Kraljic u. Mate. **R. 152,** 159

Radarabsorptionsstoffe, Giger u. Tank. **R. 151,** 192
Radiolyse in Gallerten, Auerbach. **W. K. 152,** 148
Ratten-Serumalbumin, durch Tritium-markiertes Leucin gekennzeichnet, Done u. Payne. **R. 150,** 172
Retikulozyte, Ribonukleinsäure, Rost. **R. 151,** 80
Rheology, Eirich. **B. 150,** 160
Ribonuklease, Einfluß v. Ladung u. Ionenstärke, Buzzell u. Tanford. **R. 150,** 168
— u. Lysozym, Einfluß wasserfreier starker Säuren, Koch, Lemont u. a. **R. 150,** 166
—, Peptide, die durch Chymotrypsin-Hydrolyse aus mit Perameisensäure oxydierter —, Hirs, Stein u. a. **R. 150,** 167
— u. Rinderserum-Albumin, Molekulargewichte, Klainer u. Kegels. **R. 150,** 90
— aus Schaf-Pankreas, Aktivierung u. Inhibierung, Dickman, Aroskar u. a. **R. 150,** 163
—, Struktur, Redfield u. Anfinsen. **R. 150,** 163
Ribonukleinsäuren, Fraktionierung, Bradley u. Rich. **R. 152,** 87
Ribonukleinsäure aus Bakterien, Wasserstoffbindg. u. Verzweig., Cox, Jones u. a. **R. 150,** 173
— in Geweben u. Mikroorganismen, Bestimmung, Webb. **R. 150,** 178
Ribonukleinsäuren, Fraktionierung, Miura u. Suzuki. **R. 151,** 169
Ribonukleoprotein, stöchiometr. Beziehung zw. Aminosäuren- u. Nukleotidresten, Chargaff, Elson u. a. **R. 151,** 170
Sir Eric Rideal — Eine Würdigung. **R. 152,** 153
Rinder-Fibrinogen, strahlungsinduzierte Änderungen in der Reaktivität, Rieser u. Rutman. **R. 150,** 174
Rinder-$\gamma$-Globulin, Fraktionierung, Press u. Porter. **R. 151,** 169
Rindermilz, Cholinester, Henschler. **R. 151,** 80
Rinderserumalbumin, Diffusion v. isoionischen, salzfreiem —, Tinoco, jr. u. Lyons. **R. 151,** 168
—, Gestaltsänderungen. I. Eigen(= intrinsic)-Viskosität u. opt. Drehung. II. Titrationskurven für Wasserstoffionen, Sterman u. Foster. **R. 151,** 168
—, hydrodynamische u. thermodynam. Eigenschaft, Loeb u. Scheraga. **R. 152,** 88
—, Kleinwinkel-Röntgenstreuung v. jodiniertem —, Siegel u. Tinoco jr. **R. 151,** 91
— bei niedrigem $p_H$-Wert, Isomerisation, Aoki u. Foster. **R. 151,** 172

Rinderserumalbumin, Wechselwirkung v. $BF_3$, Srinivasan u. Benson. **R. 151,** 169
Röntgendiagramme eines aus d. menschl. Haut isoliert. Proteins, Roe. **R. 152,** 158
Rundfilterpapierchromatographie, Wolf. **R. 150,** 179
Ruß an Baumwolle, Adsorption u. Desorption, Strauss. **O. 150,** 134
—, Herstellung, Flasskamp. **R. 150,** 191

Schaum, Materieübertragung, Metzner u. Brown. **R. 151,** 86
— als Schutz gegen das Übergreifen von Feuer, Perry u. Conway. **R. 151,** 87
Schaumentwässerung, Jakobi, Woodcock u. a. **R. 151,** 87
Schaumerzeugung, Geräte, Peterson, Neill u. a. **R. 151,** 87
Schaumlamellen, Auslaufen, Epstein, Wilson u. a. **R. 151,** 87
Schaumlöschfeuermittel, Tuve u. Peterson. **R. 151,** 87
Schleifen u. Polieren, Burkart. **B. 151,** 75
Schmelzen u. Kristallisieren v. Metallen, Elektronenemission, Lohff. **R. 151,** 189
Schmieröle u. Additive, Thornley. **R. 151,** 95
—, chem. Produkte als Zusätze, Aries u. Sachs. **R. 151,** 95
— im Gleitlager, Terres, Morlock u. a. **R. 151,** 190
Schutzschichtbildung auf Titan, Otsuka. **R. 152,** 95
Schutzwirkung v. SH-Verbindungen, Erdmann. **R. 151,** 164
Schwefel, Gleichgewichte u. Struktur, Skjerven, **W. K. 152,** 75
— u. Kautschuk, Dogadkin, Lukin u. a. **R. 152,** 160
Schwertrüben in Kohlenwäschen, Mayer. **R. 150,** 191
Sedimentation, Einfluß des hydrostatischen Druckes, Fujita. **R. 151,** 162
—, Kinetik d. kollektiven —, Bosworth. **R. 152,** 153
— v. Pulvern in Flüssigkt., Geschwindigkt., Wolff. **O. 150,** 71
Seidenfibroin, molekulare Morphologie, Kratky. **R. 151,** 169
— u. synthet. Polypeptide, Konfiguration, Elliot u. Malcolm. **R. 150,** 171
Seifenlösungen, Löslichkeit, Systeme Nikotin-Wasser u. Triäthylamin-Wasser, Langbridge, Lawrence u. a. **R. 152,** 85
—, Messg. d. Löslichkt. v. schwachlösl. Flüssigkeit, Hayashi u. Sasaki. **R. 152,** 85
Seifen- u. Waschmittellösungen, Gleichgewichtsdialyse, Klevens u. Carr. **R. 151,** 88
Serum, Fraktionation, Maher u. Trendle. **R. 150,** 179
—, Präalbumin d. menschlichen —, Schultze, Schönenberger u. a. **R. 151,** 81
Serumalbumin u. $\gamma$-Globulin, Disulfid-Bindungen, Markus u. Karush, **R.** 152, 87
— u. Natriumdodecylsulfat an Emulsionsgrenzflächen, Adsorption, Cockbain. **R. 152,** 82
—, organ. Anionen, Lindenbaum u. Schubert. **R. 152,** 88
Serum-Albumin, Einwirkung v. ultraviolettem Licht, Hermann u. Eikenberg. **R. 151,** 169
—, Wechselwirkg. zwischen einigen organischen Ionen, Peticolas u. Klotz, **R. 151,** 172
Serumalbumin, qualitative Unterschiede bei verschied. Präparaten, Jirgensons. **R. 151,** 172
Serum-Lipoproteine, Molekulargewicht u. d. Dimensionen menschlicher —, Bjorklund u. Katz. **R. 150,** 169
Serumproteine, Wechselwirkg., Bourillon. **R. 150,** 87
Serum-Proteine, zweidimensionale Elektrophorese, Smithies. **R. 150,** 92
Silberbromid, belichtet, Auftreten v. Semichinon bei der Adsorption v. Chinon, Brauer, Langhammer u. a. **R. 150,** 192
Silberjodid, Adsorption v. Wasserdampf an bestrahltem —, Birstein. **R. 151,** 85
Silberjodidsole u. Suspensionen, elektrophoret. Beweglichkeit u. isoelektr. Koagulation, Mirnik, Flajšman u. a. **R. 152,** 83
Silbermembran-Osometer, Barr. **R. 151,** 78
Silicose-Problem, Schwarz u. Baronetzky. **R. 150,** 163
Silikatmineralien u. -gesteine in Silikatschmelzen, Emer. **R. 150,** 189
Silikosebekämpfung, Schulte. **R. 150,** 192
Sintereisen, Verformungsverhalten, Fischer u. Steinegger. **R. 150,** 96
Sintertonerde, spanabhebende Werkzeuge, Ryshkewitch. **R. 152,** 94
Sinterwerkstoffe auf Silberbasis, Zundererscheinungen, Keil. **R. 150,** 190
$SiO_2$-Pigmente zur Verstärkg. v. Kautschuk, Oberflächenbehandlg., Stearns u. Johnson. **R. 150,** 94
Sojabohnen-Proteine, Einfluß v. Neutralsalzen auf die Extraktion, Wolf u. Briggs. **R. 150,** 168
Sole einheitlicher Teilchengröße, Ermittlung ihrer opt. Eigenschaften, v. Fragstein, Meingast u. a. **R. 151,** 77
Solvatation mit Hilfe v. Schallgeschwindigkeits- u. Kompressibilitätsmessungen, Untersuchung, Baranowski, Jakob u. a. **R. 151,** 162
Spatha von Alocacia indica Schott, chromatogr. Studien, Joshi u. Pandit. **R. 151,** 81
Spektralphotometrische Titration, Sela u. Katchalski. **R. 152,** 158
Spongins, Kohlenhydratgruppen, Stary, Tekman u. a. **R. 150,** 174
Stagogramm u. Influenzstagogramm, Bewegung der Teilchen, Solé. **O. 151,** 55
Stapelfasern, Bauschelastizität, verbesserte Methode, Fock u. Finzel. **R. 150,** 94
Stärkekorn, chem. Natur der Hülle eines gequollenen —, Ulmann. **O. 150,** 128
Stärkekörner, Mikrostruktur, Roberts. **R. 151,** 163
Stationärer Zustand, allgem. Gleichungen, Laidler. **R. 151,** 76
Statistical Mechanics, Hill. **B. 150,** 86
Statistische Analysen in Chemie u. chem. Industrie, Bennett u. Franklin. **B. 151,** 160
Statistische Thermodynamik, Münster. **B. 151,** 75
Staubabscheidung, mechanisch, Solbach. **R. 150,** 192
Staubgehalt-Messung, Guthmann. **R. 151,** 94
Staubmeßverfahren im Steinkohlenbergbau, Breuer. **R. 151,** 192
Staubprobleme in Gießereien, Guthmann. **R. 151,** 189
Staubtechnik, Meldau. **B. 151,** 75
Staudinger-Festband, Husemann, Kern u. a. **B. 150,** 84
Staudinger-Gleichung, Linke. **O. 152,** 133
Steinkohle, Verhalten der mineralischen Anteile, Schneider. **R. 150,** 191
Steroide, papierchromatograph. Trennung, Kiss. **R. 150,** 180
Stoffumwandlungen in einer Druckkammer, Temperaturmessg., Meincke. **R. 150,** 92

Strahlendosis u. Strahlenwirkg., Rajewsky. **B. 150,** 86
Strahlenenergie, Messung, Schwartz. **R. 151,** 178
Strahlenmühlen, Zerkleinerungstechnik, Kaufmann. **R. 151,** 191
Strömungsdoppelbrechung u. Scherfestigkeit, Philippoff. **R. 151,** 162
—, Vermeidung v. therm. Effekten, Janeschitz-Kriegl. **R. 151,** 177
Styrol, Polymerisation durch Trifluoressigsäure, Throssell, Sood u. a. **R. 151,** 174
Styrol- u. α-Deuterostyrolpolymere, oxydativer Abbau, Wall, Harvey u. a. **R. 151,** 92
Styrol, Emulsionspolymerisation, van der Hoff. **R. 151,** 92
Substanz im menschl. Serum, die Hämoglobin reagiert, Tuttle. **R. 150,** 163
Sulfatase, Dodgson, Spencer u. a. **R. 150,** 168
Symplexionotropie, Thiele u. Langmaack. **R. 152,** 157
Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs, Sippel. **T. 150,** 157
Synonyma, pharmakolog. u. chem. —, Marler. **B. 151,** 75
Synthetic Polypeptides, Bamford, Elliott u. a. **B. 150,** 160

Tabakmosaik-Virus, Feinstruktur, Baker. **R. 151,** 171
—, Länge der Teilcheneinheiten, Rowen u. Ginoza. **R. 150,** 168
Tabakmosaikvirus, monomere u. dimere Einheiten, O'Konski u. Haltner. **R. 151,** 165
Tabak-Mosaikvirus, Oberflächenstruktur, Matthews. **R. 151,** 82
Tabakmosaik-Virus, Rekonstitution der Komponenten, Commoner, Lippincott u. a. **R. 151,** 171
Tabakmosaikvirus, Strukturuntersuchg. an den Nukleinsäuren, Reddi u. Knight. **R. 150,** 90
—, Untersuchung mit Röntgenstrahlen, Buzzell, Trkula u. a. **R. 151,** 172
Tabellen der Elektronenphysik u. Übermikroskopie, von Ardenne. **B. 151,** 160
Tantalpentoxydsole, Sorantin u. Jantsch. **O. 152,** 136
Tbc-Mycobacterium, Mykolsäure, Pokorný. **R. 151,** 79
Technische Literatur, Führer durch die —, **B. 152.** 79
Technologie u. Chemie d. synthetischen Fasern aus Polyamiden, Klare. **B. 152,** 78
Temperaturstrahlung, Pepperhoff. **B. 152,** 152
Textile Structure As Engineering Materials, Technology, Hamburger. **B. 150,** 86
Textilien, Versuch zur Beurteilung der Waschbeständigkeit, May u. Rothe, **R. 150,** 186
—, Verteilungszustand v. Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in Fasern u. Geweben aus Zellulose, May u. Rothe. **R. 151,** 183
—, Wärmebehandlung, Brügel. **R. 151,** 184
Textilfasern, Definition u. Messg. d. Kräuselung, Alexander, Lewin u. a. **R. 150,** 94
—, viskoelastische Eigenschaften, II. Einfluß der physikal. Behandlung, Fujino, Kawai u. a. **R. 151,** 183
Textilhilfsmittel, Normung der Prüfmethoden, Schwen u. Rackemann. **R. 151,** 184
Textilmaterialien, Wassertransportmechanismus, kapillarer Typ der Wasserwanderung bei Garnen, Hollies, Kaessinger u. a. **R. 151,** 182
—, Wassertransport-Mechanismus, Rolle der Garnrauhigkeit beim kapillaren Typ der Wasserwanderg., Hollies, Kaessinger u. a. **R. 151,** 182
Textilveredlung, physikal.-chem. Gesichtspunkte, Elöd. **R. 151,** 183
Thermodynamik, Guggenheim. **B. 152,** 79
Thermodynam. Eigenschaften d. Lösungen polymerer Substanzen, Kawai. **R. 152,** 79
Thrombin-Inhibierung durch Diisopropyl-Phosphorofluoridat, Gladner u. Laki. **R. 150,** 169
Thymus-Nukleoprotein, Gewinnung u. Eigenschaften, Doty u. Zubay. **R. 152,** 158
Thyroglobulin, Casein u. Insulin, Ultraviolett-Absorptionsspektren, Jodeinfluß, Gemmill. **R. 150,** 90
Titanüberzüge aus Pyrosolen, Schlechten, Straumanis u. a. **R. 151,** 189
Ton-Wasser-Systeme, Rheologie, Na-Montmorillonit-Gele, Packter. **O. 150,** 60
Transesterifizierungsreaktionen, die durch Chymotrypsin katalysiert werden, McDonald u. Balls. **R. 150,** 169
Tropfen, Ausbreitung, Bankoff. **R. 150,** 88
— hochmolekularer Flüssigkeiten, Doppelbildung in trockenen —, Koch. **O. 151,** 62
Trocknende Tropfen hochmolekularer Flüssigkt., period. Erscheinungen, Koch. **O. 150,** 80
Trypsin, elektrophoret. Heterogenität, Tinasheff, **R. 150,** 91
—, Inhibierung, Viswanatha u. Liener. **R. 150,** 90

Überzüge, flammgespritzte nichtmetallische —, Reininger. **R. 150,** 190
Ultraschall, Reinigung, Gollmick u. Tesser. **R. 150,** 191
—, Reinigungsanlagen, Fürst. **R. 152,** 95
—, Wirkung auf die Abscheidung, Roll. **R. 150,** 190
Ultraschallanwendung, physik. Grundlagen, Bergmann. **R. 150,** 190
Ultraschall-Düsengeräte, Graul. **R. 151,** 186
Ultraschallreinigung, Mechanismus, Pohlmann. **R. 152,** 95
Ultraviolettes Licht auf Hämocyanin aus Helix Pomatia u. Rinderserum-Albumin, Einfluß, Claesson u. Morin. **R. 150,** 170
Ultrazentrifugierung, neue Arbeits- u. Auswertungstechnik. **R. 151,** 93
Umwandlungen, Versetzung u. allotrope, Seeger. **R. 152,** 95
Ungesättigte Verbindungen mit dem Wasser, Schauenstein. **R. 151,** 79
Urethan-Kautschuk aus Polyäther-glykol, Hill, Young u. a. **R. 150,** 94
Urethane u. Harnstoffe, Herstellg., Dyer u. Scott. **R. 152,** 154

Verbrennung v. einheitl. Suspensionen, Einfluß der Partikelgröße, Browning, Tyler u. a. **R. 152,** 96
Verdünnungsviskosimeter für hohe Temperaturen, Harness. **R. 150,** 177
Vernetzungsreaktion, Kettenübertragung bei Styrol mit Thiol, Alkohol u. Nitril, Morton, Cala u. a. **R. 151,** 175
Verstärkung, Chemie der —, III. Modell-Systeme aus Ruß u. Squalen, Studebaker u. Nabors. **R. 152,** 93
Vinylchlorid, γ-Strahlen angeregte Polymerisation, Chapiro. **R. 150,** 181
p-Vinylphenyl-thioacetat, Herstellung, Overberger u. Lebovits. **R. 152,** 80
Vinylpolymerisation, Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten, Miyama. **R. 152,** 89
—, „Thermistor"-Methode zur Bestimmung, Miyama. **R. 152, 90**
Vinylverbindungen, Reaktion zwischen Diisopropylbenzoldihydroperoxyd, Orr u. Williams. **R. 151,** 91

Viskoelastische Stäbe, Ausbreitung v. Longitudinal-Wellen, Lee u. Morrison. **R. 151,** 162
Visko-Elastizität, phänomenologische Theorie, Kästner u. Schlosser. **O. 152,** 116
Viskoses Fließen, Energiegleichung, Toor. **R. 150,** 162
Viskosimeter für verdünnte Polymerenlösungen, Craig u. Henderson. **R. 150,** 176
Viskositätsfunktion, über eine neue —, Schramek **R. 151,** 163
Viskositätskonzentrationsbeziehungen, Frind u. Schramek. **R. 151,** 162
Viskositätsmessungen, Einfluß der Adsorption, Öhrn. **R. 151,** 180
Vitalfärbung pflanzl. Zellen, Drawert. **R. 151,** 165
Vollsynthet. Fasern, Rinke. **R. 150,** 186
VPI, korrosionsverhindernde Wirkung, Paul. **R. 151,** 188
Vulkanisate aus Naturkautschuk u. synthet. Kautschuk, Backes. **R. 152,** 92
Vulkanisation hochelastischer Polymerisate, Vulkanisation des Naturkautschuks, Scheele u. Stange. **R. 150,** 182
— hochelastischer Polymerisate, Vulkanisation synthet. Kautschuke durch Thiuramdisulfide, Scheele u. Toussaint. **R. 150,** 182
— des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfid, Lorenz, Scheele u. a. **R. 152,** 92
Vulkanisation synthet. Kautschuke durch Thiuramdisulfide, Scheele u. Toussaint. **R. 152,** 92
V2A-Stahl, chem. Glänzen, Schmid, Maurer u. a. **R. 151,** 188

Waschmittel, Adsorption, Fava u. Eyring. **R. 150,** 88
Waschwirkung v. Alkylpolyäthylenoxyden, Kehren u. Rösch. **R. 151,** 191
Wasser u. Abwässer, synthet. Reinigungsmittel u. d. Behandlung, Southgate. **R. 151,** 184
—, Bestimmg. der Menge gebundenen — mit einem Ultraschallinterferometer, Shiio u. Yoshihashi. **R. 151,** 92
Wasserdampf-Kohle-Reaktionsgeschwindigkeit nach einer Sinkpartikel-Methode, Bestimmg., Dotson, Koehler u. a. **R. 152,** 96
Wasserstoffsuperoxyd, Zersetzg. durch Hämocyanin, Ghiretti. **R. 150,** 90
Wechselstromelektroosmose, László. **O. 151,** 52
Weltbild d. Naturwissenschaft, Lotze u. Sihler. **B. 150,** 86
Werkstoffe auf Aluminiumbasis, pulvermetallurgisch hergestellt, Wassermann. **R. 150,** 189
—, Dauerstandverhalten, Späth. **R. 150,** 191
Wintgen, Robert zur Vollendg. seines 75. Lebensjahres, Laufenberg u. Tillmann. **O. 152,** 97
Wismut-III in Perchlorat-Lösung, Ultrazentrifugierung, Holmberg, Kraus u. a. **R. 151,** 84
Wolcrylon, Rudolph. **R. 151,** 183
Wolle, chemische Schädigung, Houff u. Beaumont. **R. 152,** 91
— mit monofunktionellen Isocyanaten, Veredlung, Moore. **R. 151,** 183
—, Plastizität, Ursachen ihrer Variation, Le Roux u. Speakman. **R. 151,** 182
—, Struktur u. Wachstum, Ryder. **R. 151,** 181
Wollkeratine, Größe u. Konfiguration, O'Donnell u. Woods. **R. 151,** 181

Xylanase, kristallisiert, Inaoka u. Soda. **R. 150,** 172

Zellbestandteile, isoelektr. Punkte einzelner —, Meß. **R. 151,** 79
Zellgrenzflächenpermeabilität, Beeinflussung durch eine blutzuckersenkende Substanz, Voelkel. **R. 151,** 80
Zellulose, Phthalsäureester, Malm, Mensch u. a. **R. 151,** 183
—, Tri-(en)-Cadmiumhydroxyd, Jayme u. Neuschäffer. **R. 152,** 86
—, Verteilung der lateralen Ordnung, Marchessault u. Howsmon. **R. 151,** 182
—, Verteilg. nicht gestreckter Anordnungen in nativer, Tsuda u. Mukoyama. **R. 152,** 87
—, Wechselwirkung, Textilharze, Lineken, Davis u. a. **R. 151,** 183
Zelluloseäther, Beziehungen zw. Viskosität u. Temperatur, Savage. **R. 152,** 91
Celluloseazetat mit Diazomethan, Methylierung, Rebenfeld u. Pascu. **R. 152,** 86
—, Viskosität, Levi, Scherer u. a. **R. 152,** 89
Zelluloseazetate, weitgehend verseifte —, Malm, Barkey u. a. **R. 152,** 86
Zellulosefasern, Feinstrukturen-Untersuchg, Kast. **R. 150,** 94
—, Kristallite u. Hohlräume, Statton. **R. 152,** 160
—, Reaktion v. Formaldehyd, I. Geschwindigkeit u. Mechanismus der Reaktion, II. Mechanisches Verhalten, Woo, Dusenbury u. a. **R. 151,** 95
Zellulosegewebe, Schutz gegen Mikroben, Abrams u. Bottoms. **R. 150,** 95
Zellulose-Natriumhydroxyd-Wasser, Umsetzung v. Baumwollzellulose mit Akrylnitril, Weaver, Klein u. a. **R. 150,** 186
Cellulosenitrat, langsame thermische Zersetzung, Gelernter, Browning u. a. **R. 151,** 89
Zellulose-Phenylthiourethan, Fasern aus —, Alleweit. **R. 152,** 94
Zellulosetrinitratmoleküle, Dimensionen und hydrodynamische Eigenschaften, Hunt. **R. 151,** 89
Zentrifugen-Lichtstreuungszelle, Dandliker u. Kraut. **R. 151,** 177
Zeolithe, Eigenschaften eines neuen synthet. —, Breck, Eversole u. a. **R. 152,** 80
—, Kristallstruktur d. synthetischen —, Reed u. Breck. **R. 152,** 80
Zerkleinerungskinetik, prakt. homöopers. Sand, Klein. **O. 151,** 27
Zinkschichten, Korrosionsverhalten flammgespritzter —, Gebhardt u. Seghezzi. **R. 151,** 187
Zonenelektrophorese in Agar-Gel, Bockemüller u. Oerter. **R. 150,** 179
— in vertikalen Säulen, Porath. **R. 151,** 178
Zug-Dehnungsverhalten, Tranformationintervall, Müller u. Engelter, **W. K. 151,** 157
Zugverformung, Meth. zur Messung v. Wärmeeffekten, Müller u. Engelter. **O. 152,** 15
„Zufalls"-Reaktionen v. Polymeren, Molekulargewichtsverteilungs-Funktionen, Scanlan. **R. 151,** 173

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

# MITTEILUNGEN
DER
# KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 25 — Juni 1957


## XVIII. Wissenschaftliche Hauptversammlung

**am 26./27. September in Bad Oeynhausen**

**Hauptthema:**

**Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe**

**Wir bitten unsere Mitglieder, den Tagungstermin vorzumerken, da wir uns freuen würden, viele von ihnen als Tagungsteilnehmer wieder begrüßen zu können**

### Vorläufiges Vortragsprogramm

(in alphabetischer Reihenfolge

Dr. R. Bartunek *(Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Oberbruch)*
Quellung durch Zerfall kontrahierter Molekülgruppen im Quellungsmittel – ein Versuch zur einheitlichen Deutung der Quellungserscheinungen

Dr. H. L. Booij *(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijksuniversiteit Leiden)*
Die Reaktion zwischen den biologischen Makromolekülen Diphterietoxoid und Antitoxin

Dr. St. Claesson *(Uppsala Universitet, Fysikalisk-Kemiska Institutionen)*
Thema noch vorbehalten

Dr. D. G. Dervichian *(Institut Pasteur, Paris)*
Neue Ergebnisse über die Löslichkeit und Trennbarkeit der Proteine

Prof. Dr. Deuel *(Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich)*
Aufbau und Eigenschaften von Polysacchariden

Dr. A. V. Few *(Ernest Oppenheimer Lab., Dept. of Colloid Science, The University, Cambridge)*
Surface Chemistry and Biological Activity of Cyclic Polypeptides

Dr. Dr. Heikens — *(N. V. Onderzoekingsinstituut Research, AFD. Instituut voor Cellulose-onderzoek, Utrecht)*
Messung von Dichteschwankungen in Zellulosefasern durch Röntgenkleinwinkeluntersuchungen

Prof. Dr. K. Hess — *(Wolff & Co., Walsrode; Technische Hochschule Hannover)*
Die neue Auffassung über die Ultratextur von Faserstoffen und ihre experimentellen Begründungen

Prof. E. L. Hirst — *(University of Edinburgh, Dept. of Chemistry)*
Structural chemistry of plant polysaccharides with reference to their colloidal character

Dr. Joly und Dr. D. Bourgoin — *(Institut Pasteur, Paris)*
Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung. III. Vorgelierungserscheinungen in Gelatinelösungen.

Dr. Lorenz — *(Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover)*
Zur Kinetik der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol

Prof. Dr. J. H. Schulman — *(Ernest Oppenheimer Lab., Dept. of Colloid Science, The University, Cambridge)*
Behaviour of proteins at interfaces

Dr. M. Ulmann — *(Institut für Ernährungsforschung Potsdam-Rehbrücke)*
Das Wasser des Stärkekorns

**Einzelvorträge (bis 15 Min. Dauer)**

Dr. Wenning — *(Chemische Werke Hüls AG)*
Polymerisation in dreiphasiger Emulsion

Prof. Dr. F. H. Müller u. Mitarb. — *(Laboratorium Hochpolymere, Universität Marburg)*
Thema vorbehalten

Weitere Kurzvorträge, auch nicht zum Hauptthema gehörend, können noch beim Vorsitzenden der Gesellschaft, Prof. Dr. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Str. 7, bis zum 15. Juli angemeldet werden.

---

## Ehrungen

R. Mecke, Prof. Dr., Direktor des Inst. für Physikal. Chemie d. Univers. Freiburg/Br., wurde zum Ehrenmitglied der Indischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

K. Nehring, Prof. Dr. Dr. h. c., Direktor am Inst. für Agrikulturchemie u. Bodenkunde der Univers. Rostock, wurde zum Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina ernannt.

K. Winnacker, Prof. Dr.-Ing., Dr. rer nat. h. c., Vorsitzer des Vorstandes der Farbwerke Hoechst AG, wurde „für Verdienste um die Republik Österreich" das Große Goldene Ehrenzeichen verliehen.

## Geburtstage

J. Donau, Prof. Dr., ehem. a. o. Prof. für Stöchiometrie an der TH Graz, Ehrenmitglied der Österr. Ges. für Mikrochemie, Inhaber des F. Pregl-Preises der Österr. Akademie der Wissenschaften (1942), bes. bek. durch Arbeiten auf kolloidchem. Gebiet, vollendete am 1. Mai 1957 das 80. Lebensjahr.

K. Fajans, Dr. phil., Prof. für allgem. und physikal. Chemie an der Ann Arbor Univers. of Michigan, USA, ehem. Ordinarius für Physikal. Chemie an der Univers. München, vollendete am 27. Mai 1957 das 70. Lebensjahr.

R. Hirsch, Mitglied der Geschäftsleitung des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen., Mainz, Inhaber des Großen Verdienstkreuzes, der maßgeblich zur hüttentechnischen Entwicklung des Werkes beigetragen hat, feierte am 10. April 1957 seinen 75. Geburtstag.

H. Rathert, Dr. phil., Ehrensenator der T. H. Darmstadt, Vereinigte Glanzstoffabriken AG, W.-Elberfeld, der sich um die technische Entwicklung der Synthesefaserherstellung bedeutende Verdienste erworben hat, feierte am 30. März 1957 seinen 65. Geburtstag.

W. H. Westphal, Dr. phil., Berlin, ehem. Prof. für Physik an der T.H. Berlin, bes. bek. durch zahlreiche Lehr- und Praktikumsbücher d. Physik, u. a. sein „Lehrbuch d. Physik" u. Herausgeber d. Physikalischen Wörterbuches, feierte am 3. März 1957 seinen 75. Geburtstag.

## Berufungen und Sonstiges

P. Drossbach, Dr.-Ing., Privatdoz. für Physikal. Chemie und Elektrochemie an der T.H. München, wurde zum apl. Prof. ernannt.

R. Haul, Dr.-Ing., Doz. für Physikal. Chemie a. d. Univers. Bonn, wurde zum apl. Prof. für Physikal. Chemie ebenda, ernannt.

S. Heller, Dr.-Ing., Leiter des Physikal. Labors der Medizin. Forschungsanstalt der M.P.G. Göttingen, hat sich für das Fach Physikal. Chemie an der Math. Naturwiss. Fakultät der Univ. Hamburg habilitiert.

U. Hofmann, Prof. Dr., Inhaber des Lehrstuhls für Anorgan. Chemie am Eduard-Zintl-Inst. der T.H. Darmstadt, hat einen Ruf auf die ordentl. Lehrkanzel für Anorgan. und Allgem. Chemie an der T.H. Wien erhalten. Er hat den Ruf auf das Ordinariat für Anorgan. Chemie und Elektrochemie an der T.H. Aachen abgelehnt.

F. Kiermeier, Dr., Institutsdirektor der Süddtsch. Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft in Weihenstephan, wurde zum o. Prof. für Milchwirtschaft und Molkereiwesen in der Fakultät für Landwirtschaft der T.H. in Weihenstephan ernannt; er wurde zugleich zum Oberleiter der Süddtsch. Versuchs- und Forschungsanst. für Milchwirtschaft in Weihenstephan bestellt.

G. Leibfried, Dr., apl. Prof. für Physik an der Univers. Göttingen, hat einen Ruf auf den a. o. Lehrstuhl für „Physikalische Grundlagen der Reaktorwerkstoffe" an der T.H. Aachen erhalten.

H. v. Philipsborn, Prof. Dr., ehem. Bergakademie Freiburg/Sachsen, bisher Gastprof. für Mineralogie an der Univers. Bonn, wurde zum o. Prof. für Angew. Mineralogie ebenda ernannt.

Eugen Müller, Prof. Dr., Tübingen, hat den Ruf auf das Ordinariat für Chemie an der Univers. Tübingen angenommen und seine Stellung als Direktor des Chem. Inst. angetreten.

H. Sachsse, Dr. phil., Wiesbaden, Lehrbeauftragter für Chemische Verfahrenstechnik an der Univers. Mainz, wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie ebenda ernannt.

F. Seel, Dr.-Ing., a. o. Prof. für Anorgan. und Analyt. Chemie an der Univers. Würzburg, erhielt einen Ruf auf den neu errichteten Lehrstuhl für Anorgan. und Analyt. Chemie an der T.H. Stuttgart.

G. Scheibe, Prof. Dr., Ordinarius für Physikal. Chemie und Direktor des Physikal. Chem. und Elektrochem. Laborat. der T.H. München, wurde zum Präsidenten des Deutschen Ausschusses für Spektroskopie, zu dem der „Zentralausschuß für Spektroskopie" umgebildet worden ist, ernannt.

G. O. Schenck, Dr. rer. nat. habil., Prof. für Organ. Chemie an der Univers. Göttingen, wurde vom Senat der Max-Planck-Ges. zum Mitglied des Max-Planck-Inst. für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr und zum Abteilungsleiter einer neu zu errichtenden Abteilung an diesem Inst. berufen.

Th. G. F. Schoon, Prof. Dr., früher Abt.-Leiter am K.W.I. in Berlin-Dahlem, planm. a. o. Professor für Kolloidwissenschaft an der mathem. naturw. Fakultät der Univ. von Indonesien in Bandung und Forschungsdirektor (Research-Director) am indones. Inst. f. Kautschukforschung und -entwicklung, wurde zum planm. a. o. Professor für Kolloidwissenschaft und Technologie an der Techn. Fakultät der Universität von Indonesien in Bandung ernannt.

A. Simon, Prof. Dr. phil. habil., Dresden, feierte am 1. 4. 57 das 25jähr. Dienstjubiläum als Ordinarius des Lehrstuhls für Anorgan. und Anorgan.-Techn. Chemie der T.H. Dresden.

P. A. Thiessen, Prof. Dr., von 1933 bis 1945 Direktor des K.W.I. für Physikal. Chemie in Berlin-Dahlem, von 1945 bis 1956 in der Sowjetunion tätig, wurde zum Prof. mit Lehrstuhl für das Fach Physikal. Chemie an der Humboldt-Univers. Berlin ernannt. Er wird die Leitung des Inst. f. Physikal. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin übernehmen.

C. F. v. Weizsäcker, Prof. Dr., Honorarprof. für Theoret. Physik an der Univers. Göttingen und Leiter der Abt. für Astrophysik am M.P.I. für Physik in Göttingen, hat den Ruf auf das Ordinariat für Philosophie an der Univers. Hamburg angenommen.

W. Witte, Dr., Leiter des Inst. für Biophysik und medizin. Physik an der Univers. Göttingen, wurde zum apl. Prof. und Extraordinarius für Medizin. Physik ebenda ernannt.

## Gestorben

K. F. Bonhoeffer, Prof. Dr., Direktor des Max-Planck-Instituts für Physikalische Chemie in Göttingen, Senator der Max-Planck-Gesellschaft, Honorarprof. an der Univers. Göttingen, Mitglied der Akademien der Wissenschaften in Berlin, Leipzig, Halle, München und New York, Inhaber der Bunsen-Denkmünze der Deutschen Bunsengesellschaft, am 15. Mai im Alter von 58 Jahren.

E. Buchholz, Dr.-Ing. habil., Wiesbaden-Biebrich, tätig in der Fa. Kalle & Co. AG, ehem. Mitarbeiter von Prof. Lottermoser, im Alter von 55 Jahren.

H. W. Fiedler, Chemiker, Altdorf-Lahr, Mitinhaber der Röbel & Fiedler KG, am 25. 12. 56 kurz vor Vollendung des 59. Lebensjahres.

Rudolf Fischer, Dr. phil., Berlin-Steglitz, Inhaber der Fa. Technophot Dr. Rud. Fischer KG, Neukölln, am 21. 3. 57 im Alter von 76 Jahren.

F. Kiel, Dr. phil., langjähr. Vorstandsmitglied u. Vorsitzender des Vorstandes i. R. der Zellstoffabrik Waldhof, der er fast 30 Jahre angehörte, bes. verdient um die Herstellung von Buchenzellstoff und die Erzeugung von Nährhefe, Ehrensenator der T.H. Darmstadt, im 68. Lebensjahr.

R. Schönfelder, Dipl.-Ing., Chem., Lüneburg, langjähr. Direktor des Lüneburger Werkes der Scheidemandel-Motard-Werke AG, am 26. 3. 57.

## Neue Mitglieder

Fritz Krum, Dipl.-Chemiker, Marburg/Lahn, Im Gefälle 15 a.

Adolf Engelter, Dipl.-Chemiker, Marburg/Lahn, Friedrichstr. 14.

M. Ulmann, Dr. habil., Abtlg.-Leiter am Institut für Ernährungsforschung in Berlin-Rehbrücke, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 98.

Dušan Dvorak, Ing., Doubravice u. Pardubic, pošt. prihr. 1 (Tschechoslowakei).

## Termine

*25.–28. Juni*

**Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure**
Hauptversammlung
Ort: Heidelberg

*18.–24. Juli*

**XVI. Congrès International de Chimie pure et appliquée**
Ort: Paris

*19.–24. August*

**International Union of Biochemistry**
International Symposium on the ORIGIN OF LIFE
Ort: Moskau

*9.–15. September*

**Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft**
Internationales Symposium über makromolekulare Chemie
Ort: Prag

*15.–19. September*

**International Union of Leather Chemists**
5th Biennal Conference
Ort: Rom

*28. August bis 3. September*

**International Society of Cell Biology**
9th International Congress of Cell Biology
Ort: St. Andrews, Schottland

*2.–9. Oktober*

**Gesellschaft Deutscher Chemiker**
Hauptversammlung 1957
Ort: Berlin

*10.–12. Oktober*

**Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie**
Jahrestagung
Ort: Berlin

*16.–23. Oktober*

**International Union of Biochemistry,** organized by the **Science Council of Japan**
International Symposium on ENZYME CHEMISTRY
Ort: Tokio und Kioto

*Oktober, 2. Hälfte*

**Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft**
Jahrestagung
Ort: Berlin

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Soeben begann zu erscheinen:

## Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

*Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie*

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
**Methoden der Messung und Auswirkung.**
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

*Kostenloser Prospekt auf Anforderung*

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff**
**Darmstadt**

Demnächst beginnen zu erscheinen:

## Beiträge zur Ernährungswissenschaft

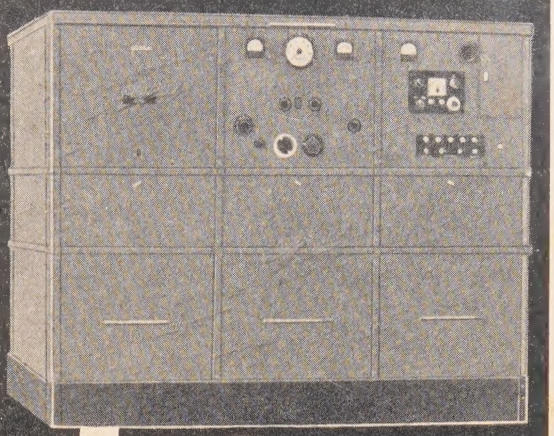
Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Diemair-Frankfurt a. M.
Prof. Dr. J. Kuprianoff-Karlsruhe
Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
Prof. Dr. C. H. Mellinghoff-Wuppertal

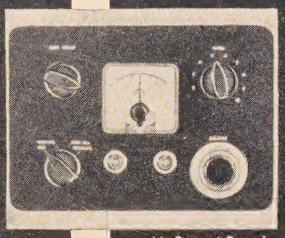
*Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihre Anwendungsgebiete*

Band 1: K. Lang:
**Biochemie der Ernährung**
Etwa XVI, 380 Seiten mit 9 Abb. 1957.
Ganzln. ca. DM 38,—

*Kostenloser Prospekt auf Anforderung*

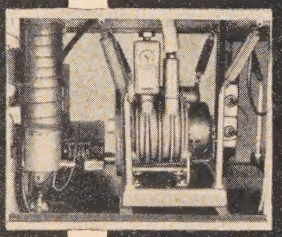
**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff**
**Darmstadt**



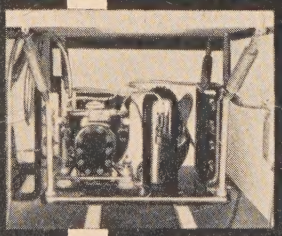




**spinco**
**ULTRAZENTRIFUGE**
**MODELL E**

ALLE FUNKTIONEN
IN EINEM GERÄT




Optische Möglichkeiten:
Philpot-Svensson
Rayleigh Interferenzen
UV-Absorption
gmax 254500 analytisch
gmax 246500 präparativ
14 verschiedene Rotoren




spinco

**BECKMAN INSTRUMENTS GMBH**
**MÜNCHEN 45**
Ein Zweigwerk der Beckman Instruments Inc. Fullerton/Kalifornien USA

Nähere Einzelheiten fordern Sie bitte unter 19 E 11 an

SEP 3 1957

## Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
**Berichte, Sammelreferate** und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
**Patentberichte** an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
**Rezensionsexemplare** und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

## Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany